



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819478-5 B1



(22) Data do Depósito: 22/12/2008

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: ESPUMA RETICULADA, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA RETICULADA, TUFO ARTIFICIAL E SAPATO

(51) Int.Cl.: C08J 9/00; C08L 23/04.

(30) Prioridade Unionista: 22/08/2008 US 61/091,169; 28/12/2007 US 61/017,421.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): MIGUEL A. PRIETO; KATJA OSWALD; ENRIQUE TORRES; THOMAS T. ALLGEUER.

(86) Pedido PCT: PCT US2008087911 de 22/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/086251 de 09/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/06/2010

(57) Resumo: ESPUMA RETICULADA, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA RETICULADA, TUFO ARTIFICIAL E SAPATO
A presente invenção refere-se a espumas reticuladas, tendo elevados carregamentos de carga que poderá ser formada a partir de (A) uma poliolefina tendo uma cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes; B) uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084(viscosidade Brookfield a 350°F); e (C) uma carga, sendo que a espuma reticulada compreende de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, e B, em peso. Em outros aspectos de concretizações divulgadas aqui, a espuma reticulada poderá opcionalmente incluir um ou mais dentre: (D) pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade de mais que 21 por cento em peso, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15 moles por cento ou mais, ou uma combinação destes; e (E) um retardador de queima.

"ESPUMA RETICULADA, MÉTODO PARA FORMAR UMA ESPUMA RETICULADA, TUFO ARTIFICIAL E SAPATO".

Campo da invenção

[001] Concretizações divulgadas aqui referem-se geralmente a espumas reticuladas adequadas para uso como uma camada absorvedora de impactos. Em um outro aspecto, concretizações divulgadas aqui referem-se a espumas úteis em calçados, tal como parte de um sapato ou bota, incluindo solas, solados intermediários, ou sapatos ou botas completas. Em um outro aspecto, concretizações descritas aqui referem-se a um tufo sintético e outras aplicações em pisos incluindo uma camada absorvedora de impactos, onde a espuma poderá incluir até 50% de uma carga.

Antecedentes da invenção

[002] Artigos convencionais de calçados incluem dois elementos primários, uma estrutura de gáspea e de solado. A gáspea provê uma cobertura para o pé que recebe firmemente e posiciona o pé com relação à estrutura da sola. Adicionalmente, a gáspea poderá ter uma configuração que proteja o pé e proveja ventilação, refrescando assim o pé e removendo o suor. A estrutura da sola é fixada à face inferior da gáspea e é geralmente posicionada entre o pé e o solo. Adicionalmente a atenuar as forças de reação do solo, a estrutura da sola poderá prover tração e potencialmente controlar movimentos danosos dos pés, tais como a super-pronação. Consequentemente, a gáspea e a estrutura da sola operam cooperativamente para prover uma estrutura confortável que seja adequada para uma ampla variedade de atividades ambulatoriais, tais como andar e correr. As características gerais e a configuração da gáspea e a estrutura da sola são

discutidas em mais detalhes abaixo.

[003] A gáspea forma um vazio no interior do calçado para receber o pé. O vazio tem o formato geral do pé, e o acesso ao vazio é provido por uma abertura no tornozelo. Consequentemente, a gáspea estende-se sobre as áreas de peito do pé e calcanhar do pé, ao longo dos lados mediais e laterais do pé, e em torno da área do calcanhar do pé. Um sistema de cadarço é frequentemente incorporado à gáspea para seletivamente aumentar o tamanho da abertura do tornozelo e permitir que o usuário modifique certas dimensões da gáspea, particularmente a cilha, para acomodar pés de proporções variadas. Adicionalmente, a gáspea poderá incluir uma lingueta que se estende sob o sistema de cadarço para melhorar o conforto do calçado, e a gáspea poderá incluir um contraforte de calcanhar para limitar o movimento do calcanhar.

[004] Diversos materiais poderão ser utilizados para manufaturar a gáspea. A gáspea de um artigo de calçado, por exemplo, poderá ser formada de múltiplas camadas de materiais que incluem uma camada exterior, uma camada intermediária, e uma camada interior. Os materiais formando a camada exterior da gáspea poderão ser selecionados com base nas propriedades de resistência ao desgaste, flexibilidade, e permeabilidade ao ar, por exemplo. Com relação à camada exterior, a área do dedão do pé e a área do calcanhar deverão ser formadas de um material de couro, couro sintético, ou borracha para conferir um grau relativamente alto de resistência ao desgaste. Os materiais de couro, couro sintético e borracha poderão não exibir o desejado grau de flexibilidade e permeabilidade ao ar. Consequentemente, diversas outras áreas da camada

exterior da gáspea poderão ser formadas de um textil sintético. Daí, a camada exterior da gáspea poderá ser formada de numerosos elementos de materiais cada qual conferindo diferentes propriedades a áreas específicas da gáspea.

[005] Uma camada intermediária da gáspea poderá ser formada de um material de espuma polimérica de baixo peso que atenua as forças de reação do solo e proteja o pé de objetos que possam contatar a gáspea. Semelhantemente, uma camada interior da gáspea poderá ser formada de um textil drenador de umidade que remova o suor da área imediatamente contornante do pé. Em alguns artigos de calçados atléticos, as diversas camadas poderão ser unidas com um adesivo, e um pesponto poderá ser utilizado para unir elementos dentro de uma única camada ou para reforçar áreas específicas da gáspea.

[006] A estrutura da sola geralmente incorpora múltiplas camadas que são convencionalmente referidas como uma palmilha, um solado intermediário e um solado externo. A palmilha é um membro delgado, melhorador de conforto localizado dentro da superfície superior e adjacente à superfície plantar (inferior) do pé para melhorar o conforto do calçado. O solado intermediário, que é tradicionalmente ligado à gáspea ao longo de todo o comprimento da gáspea, forma a camada intermediária da estrutura da sola e serve para uma variedade de propósitos que incluem controlar os movimentos dos pés e atenuar as forças de reação do solo. O solado externo forma o elemento de contato com o solo e é geralmente confeccionado de um material durável, resistente à água que inclui uma textura para melhorar a tração.

[007] O elemento primário de um solado intermediário convencional é um material de espuma de polímero, resistente, tal como um poliuretano ou acetato de etilvinila, que se estende ao longo do comprimento do calçado. As propriedades do material de espuma de polímero no solado intermediário são primariamente dependentes de fatores que incluem a configuração dimensional do solado intermediário e as características específicas do material selecionado para a espuma de polímero, incluindo a densidade do material de espuma de polímero. Variando estes fatores ao longo do solado intermediário, as propriedades de rigidez relativa, grau de atenuação da força de reação do solo e absorção de energia poderão ser alteradas para atender a exigências específicas da atividade para a qual o calçado é pretendido ser usado.

[008] Diversas espumas também encontram uso como uma camada amortecedora em relvas artificiais. A relva artificial consiste de uma mutiplicidade de tufos de grama artificial estendendo-se para cima de um substrato de placa. A relva é geralmente aplicada a uma superfície de solo plana, preparada de maneira a formar um campo para jogos pretendidos para simular uma superfície de campo de jogo de grama natural.

[009] Para alguns tipos de jogos, um sub-bloco resiliente é colocado sob o tufo e sobre a superfície de suporte de solo firme de maneira a prover um efeito amortecedor de impactos. Ademais, em alguns casos, uma camada de areia ou outro material particulado é colocada(o) sobre a superfície superior da folha base do tapete e ao redor dos cordões. Um exemplo deste tipo de construção é mostrado na patente U.S. nº 4.389.435 emitida em 21 de junho de 1983 para Frederick T. Haas, Jr. Outro exemplo é mostrado na patente U.S. nº

4.637.942 emitida em 20 de janeiro de 1987 para Seymour A. Tomarin.

[010] Adicionalmente, exemplos de tufos artificiais que são formados com o tapete imitando grama colocado sobre um bloco resiliente são divulgados na patente U.S. n° 3.551.263 emitida em 29 de dezembro de 1970 para Carter et al., que divulga um bloco inferior de espuma de poliuretano; na patente U.S. n° 3.332.828 emitida em 25 de julho de 1967 a Faria et al., que divulga um bloco inferior de plástico em espuma de PVC ou de plástico em espuma de poliuretano; na patente U.S. n° 4.637.942 emitida em 20 de janeiro de 1987 para Seymour A. Tomarin que divulga um bloco inferior borrachoso; na patente U.S. n° 4.882.208 emitida em 21 de novembro de 1989 para Hans-Urich Breitschidel, que ilustra um bloco inferior de polietileno reticulado de células fechadas; na patente U.S. n° 3.597.297 emitida em 3 de agosto de 1971 para Theodore Buchholz et al., que divulga um bloco inferior de poliuretano tendo vazios; na patente U.S. n° 4.505.960 emitida em 19 de março de 1985 para James W. Leffingwell, que divulga blocos de impacto feitos de espumas de elastômeros de poli(cloreto de vinila), polietileno, poliuretano, polipropileno, etc.

[011] Camadas absorvedoras de impactos poderão, evidentemente, ser mais amplamente usadas em outras aplicações, tais como em pisos atenuadores de energia e blocos de impacto para sapatos, por exemplo. Portanto, o que ainda é necessário são materiais e métodos melhorados para formar camadas absorvedoras de impacto. Também existe uma necessidade de materiais melhorados que possam ser usados para formar porções de um sapato ou bota, incluindo a sola, o

solado intermediário, ou outras porções do sapato.

Sumário da invenção

[012] Em um aspecto, concretizações divulgadas aqui referem-se a espumas reticuladas tendo altos carregamentos de cargas, que poderão ser formados de A) uma poliolefina tendo uma cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes; B) uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084 (Viscosidade Brookfield a 350°F); e C) uma carga, sendo que a espuma reticulada inclui de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, B e C, em peso.

[013] Em outros aspectos de concretizações divulgadas aqui, a espuma reticulada poderá opcionalmente incluir um ou mais dentre: D) pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade maior que 21 por cento em peso, um copolímero de acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15 moles por cento ou maior, ou uma combinação destes; e E) um retardador de queima.

[014] Em ainda outros aspectos, concretizações divulgadas aqui referem-se a um tufo artificial incluindo um bloco de impacto, ou um sapato, bota ou calçado, formado a partir de espumas reticuladas tendo altos carregamentos de cargas, que poderão ser formados de A) uma poliolefina tendo uma cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes; B) uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084 (Viscosidade Brookfield a

350°F); e C) uma carga, sendo que a espuma reticulada inclui de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, B e C, em peso.

[015] Outros aspectos de concretizações divulgadas aqui referem-se a um método para formar uma espuma reticulada, o método incluindo: combinar os seguintes ingredientes de maneira a formar uma composição expansível: A) uma poliolefina tendo uma cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes; B) uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084 (Viscosidade Brookfield a 350°F); C) uma carga, sendo que a espuma reticulada inclui de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, B e C, em peso; e D) um agente de sopro; reticular pelo menos uma porção dos componentes A, B, e C; e espumar a composição expansível.

[016] Em outros aspectos do método para formar espumas reticuladas descrito aqui, a composição expansível poderá também incluir E) um retardador de queima; e F) pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade maior que 21 por cento, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15 moles por cento ou maior, ou uma combinação destes; e o método incluindo reticular pelo menos uma porção dos componentes A, B, e F.

[017] Outros aspectos e vantagens da invenção tornar-se-ão aparentes a partir da descrição a seguir, e das reivindicações apenasas.

Breve descrição dos desenhos

[018] A seguir, a invenção será melhor descrita com

relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[019] A figura 1 ilustra um sistema de relva artificial incorporando espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui como um bloco de impacto;

[020] A figura 2 compara graficamente resultados de ensaio de carregamentos cíclicos para espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui, com resultados para amostras de espumas comparativas;

[021] A figura 3 compara graficamente resultados de ensaio de carregamentos cíclicos para espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui, com resultados para amostras de espumas comparativas;

[022] A figura 4 compara graficamente resultados de ensaio de carregamentos cíclicos para espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui com resultados para amostras de espumas comparativas;

[023] A figura 5 compara graficamente resultados de ensaio de carregamentos cíclicos para espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui com resultados para amostras de espumas comparativas; e

[024] A figura 6 compara graficamente resultados de ensaio de carregamentos cíclicos para espumas reticuladas de acordo com concretizações divulgadas aqui com resultados para amostras de espumas comparativas.

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais e Métodos de Medição:

[025] Os seguintes termos terão o significado dado para os propósitos desta invenção:

[026] "Polímero" significa uma substância composta de moléculas com grande massa molecular consistindo de unidades

estruturais, ou monômeros, repetitivos conectados por ligações químicas covalentes. O termo "polímero" geralmente inclui, mas não está limitado a, homopolímeros, copolímeros tais como copolímeros, terpolímeros, etc., em bloco, enxertados, aleatórios e alternantes, e misturas e modificações destes. Ademais, salvo especificamente limitado de outro modo, o termo "polímero" incluirá todas as possíveis configurações geométricas da estrutura molecular. Essas configurações incluem configurações isotáticas, sindiotáticas, aleatórias, e assemelhadas.

[027] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três diferentes tipos de monômeros). A classe de materiais conhecidos como "interpolímeros" também engloba polímeros feitos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[028] A densidade das resinas e composições é medida de acordo com ASTM D792.

[029] A densidade de espumas é medida de acordo com ASTM D3575/W/B.

[030] O "Índice de fusão (I_2)" é determinado de acordo com ASTM D1238 usando um peso de 2,16 kg a 190°C para polímeros compreendendo etileno como o maior componente no polímero. A "Taxa de Fluxo de Fundido" (MFR) é determinada de acordo com ASTM D1238 usando um peso de 2,16 kg a 230°C para polímeros compreendendo propileno como o componente principal no polímero.

[031] A distribuição de peso molecular (MWD) dos polímeros

é determinada usando cromatografia de permeação de gel (GPC), tal como em uma unidade cromatográfica de alta temperatura Polymer Laboratories PL-GPC-220 equipada com quatro colunas de leito misto lineares (Polymer Laboratories (tamanho de partícula 20 micra)). A temperatura da estufa é de 160°C com a zona quente da auto-amostradora a 160°C e a zona aquecida a 145°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. A taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto e o tamanho da injeção é de 100 microlitros. Soluções com cerca de 0,2% em peso das amostras são preparadas por injeção dissolvendo a amostra em 1,2,4-triclorobenzeno purgado com nitrogênio contendo 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol durante 2,5 horas a 160°C com agitação suave.

[032] A determinação de peso molecular é deduzida usando dez padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita (da Polymer Laboratories, EasiCal PS1 variando de 580-7.500.000 g/mol) em conjunto com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polipropileno equivalentes são determinados usando os coeficientes de Mark-Houwink apropriados para polipropileno (conforme descrito por Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, e A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29,3763 -3782 (1984)) e poliestireno (conforme descrito por E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)) na equação de Mark-Houwink:

$$\{N\} = KM^a \text{ onde } K_{pp} = 1,90E-04, a_{pp} = 0,725 \text{ e } K_{ps} = 1,26E-04, A_{ps} = 0,702.$$

[033] A "distribuição de peso molecular" ou MWD é medida por GPC convencional segundo o procedimento descrito por Williams, T.: Ward, I. M. Journal of Polymer Science, Polymer

Letters Edition (1968), 6(9), 621-624. O coeficiente B é 1. O coeficiente A é 0,4316.

[034] O termo "resina tipo baixa densidade alta pressão" é definido como significando que o polímero é parcialmente ou totalmente homopolimerizado ou copolimerizado em autoclave ou reatores tubulares a pressões acima de 100 MPa (14.500 psi) com o uso de iniciadores de radical livre, tais como peróxidos (vide, por exemplo, US 4.599.392, aqui incorporada por referência) e inclui "PEBD" que poderá também ser referido como "polímero de etileno de alta pressão" ou "polietileno altamente ramificado". A fração de detector cumulativo (CDF) desses materiais é maior que cerca de 0,02 para pesos moleculares maiores que 1000000 g/mol conforme medido usando difusão de luz. A CDF poderá ser determinada conforme descrito em WO2005/023912, que é aqui incorporado por referência por seus ensinamentos referentes a CDF. O material de polietileno de baixa densidade (PEBD) de alta pressão preferido tem um índice de fusão MI (I_2) de menos que cerca de 20, mais preferivelmente de menos que cerca de 15, o mais preferivelmente de menos que 10, e maior que cerca de 0,1, mais preferivelmente maior que cerca de 0,2, o mais preferivelmente maior que cerca de 0,3 g/10 minutos. O PEBD preferido terá uma densidade entre cerca de 0,915 g/cm³ e 0,930 g/cm³, com menos que 0,925 g/cm³ sendo mais preferido.

[035] "Cristalinidade" significa a dimensão atômica ou ordem estrutural de uma composição de polímero. A cristalinidade é frequentemente representada pela fração ou percentagem do volume do material que seja cristalino ou como uma medida de quão provavelmente átomos ou moléculas devam ser arranjados segundo um padrão regular, a saber, como um

cristal. A cristalinidade dos polímeros poderá ser ajustada de uma maneira razoavelmente precisa e ao longo de uma ampla faixa por tratamento térmico. Um polímero "cristalino" ou "semi-cristalino" possui um ponto de fusão de primeira ordem ou cristalino (T_m) conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente. O termo poderá ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero faltante de um ponto de fusão cristalino conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente.

[036] A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica comum que pode ser usada para examinar a fusão e a cristalização de polímeros semi-cristalinos. Os princípios gerais de medições por DSC e aplicações de DSC para estudar polímeros semi-cristalinos são descritos em textos padrão (p.ex., E.A. Turi, ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, 1981). DSC é um método adequado para determinar as características de um polímero.

[037] A análise por DSC é realizada usando um modelo Q1000 da TA Instruments, Inc. O DSC é calibrado pelo seguinte método. Primeiro, é obtida uma linha base operando o DSC de -90°C até 290°C sem nenhuma amostra na panela de alumínio. Então, 7 miligramas de uma amostra fresca de índios são analisados aquecendo a amostra até 180°C, resfriando a amostra até 140°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min seguido de manter a amostra isotermicamente a 140°C durante 1 minuto, seguido de aquecer a amostra de 140°C a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O calor de fusão e o surgimento de fusão da amostra de índio são determinados e

verificados como estando dentro de $0,5^{\circ}\text{C}$ até $156,6^{\circ}\text{C}$ para o surgimento da fusão e dentro de $0,5\text{ J/g}$ a 28 J/g para o calor de fusão. Então, água deionizada é analisada resfriando uma pequena gota de amostra fresca na panela de DSC de 25°C até -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min . A amostra é mantida isotermicamente a -30°C durante 2 minutos e aquecida até 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min . O surgimento de fusão é determinado e verificado como estando dentro de $0,5^{\circ}\text{C}$ a 0°C .

[038] Amostras de polímero são prensadas de maneira a formar uma película delgada a uma temperatura inicial de 190°C (designada como "temperatura inicial"). Cerca de 5 a 8 mg de amostra são pesados e colocados na panela de DSC. A tampa é recravada na panela para assegurar uma atmosfera fechada. A panela de DSC é colocada na célula de DSC e então aquecida a uma taxa de cerca de 100°C/min até uma temperatura T_0 de cerca de 60°C acima da temperatura de fusão da amostra. A amostra é mantida nesta temperatura durante cerca de 3 minutos. Então a amostra é resfriada a uma taxa de 10°C/min até -40°C e mantida isotermicamente naquela temperatura durante 3 minutos. Consequentemente, a amostra é aquecida a uma taxa de 10°C/min até a fusão completa. As curvas de entalpia resultantes deste experimento são analisadas para temperatura de fusão pico, temperaturas de surgimento e pico de cristalização, calor de fusão e calor de cristalização, e quaisquer outras análises por DSC de interesse.

[039] Quando a cristalinidade de um polímero contendo cristalinidade de propileno for analisada, T_0 é 230°C . T_0 é 190°C quando cristalinidade de polietileno estiver presente e

nenhuma cristalinidade de polipropileno estiver presente na amostra.

[040] O percentual de cristalinidade em peso é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Cristalinidade (\% p/p)} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\%$$

tal que o calor de fusão (ΔH) seja dividido pelo calor de fusão para o cristal de polímero perfeito (ΔH_0) e então multiplicado por 100%. Para a cristalinidade de etileno, ΔH_0 é tomado como sendo 290 J/g. Por exemplo, um copolímero de etileno-octeno que quando da fusão da sua cristalinidade de polietileno é medida como tendo um calor de fusão de 29 J/g; a correspondente cristalinidade é de 10% em peso. Para a cristalinidade de propileno, ΔH_0 é tomado como sendo de 165 J/g. Por exemplo, um copolímero de propileno-etileno quando da fusão da sua cristalinidade de propileno é medida como tendo um calor de fusão de 20 J/g; a correspondente cristalinidade é de 12,1% em peso.

Espuma

[041] Em um aspecto, concretizações descritas aqui referem-se a uma espuma termoplástica reticulada. Em um outro aspecto, concretizações divulgadas aqui referem-se a uma espuma termoplástica reticulada tendo um carregamento de carga relativamente alto. Tais espumas, devido a um alto carregamento de carga, são dimensionalmente estáveis e baixos em custo.

[042] As espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ser baseadas em um sistema elastomérico de poliolefina-poliolefina, tal como uma mistura de componentes de plastômero e elastômero, tais como copolímeros de alfa-

olefina, copolímeros em bloco de olefinas, e terpolímeros de etileno-propileno-dieno. Em concretizações selecionadas, as misturas de polímeros usadas poderão prover diversas propriedades mecânicas, tais como dureza, densidade de espuma, carga de ruptura ou resistência de 1ª fissura ("split tear"), deformação permanente por compressão, e encolhimento e resistência à abrasão. Os componentes de polímero misturados poderão ter índices de fusão, cristalinidade, e distribuições de peso molecular semelhantes ou dessemelhantes. Em algumas concretizações, um componente de polímero poderá ter uma baixa cristalinidade, tal como menos que cerca de 21%, e um segundo componente de polímero poderá ter uma cristalinidade mais alta, tal como maior que cerca de 21%.

[043] Espumas reticuladas conforme descritas acima também poderão incluir uma poliolefina de baixo peso molecular como lubrificante. A lubrificação provida por um tal componente poderão permitir para o processamento de composições tendo um alto carregamento de carga, tal como até cerca de 50 por cento em peso da composição de espuma reticulada.

[044] Tais composições são descritas acima e poderão ser moldadas por injeção ou por compressão de maneira a formar espumas reticuladas em algumas concretizações. Em outras concretizações, espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ser formadas por extrusão de folha via matriz chata. Tais espumas também poderão ser remoídas e/ou recicladas de maneira a formar artigos de uso final semelhantes, tais como calçados ou blocos de impacto.

[045] Composições usadas para formar as espumas descritas aqui poderão conter polímeros semi-cristalinos e

carregamentos de alta carga e poderão ainda permitir para o processamento industrial, tal como formulação, moldagem por injeção, moldagem por compressão, etc. Ambos os materiais cristalinos e as cargas geram calor excessivo durante o processamento devido ao cisalhamento ou altas temperaturas de fusão. Para reticulação e espumação controladas, a decomposição prematura de quaisquer agentes de cura e agentes de sopro deverá ser evitada, tal como pela seleção adequada de agentes de cura, agentes de sopro, e temperaturas de processamento.

[046] Adicionalmente, descobriu-se a temperatura de processamento mais alta necessária para componentes de mais alta densidade poderá requerer o uso de um retardador de queima, tal como quando usando um sistema de cura de peróxido. O processamento mais quente permitido por meio do retardador de queima também poderá prover uma vantagem de tempos de ciclo reduzidos para tais composições e sistemas de peróxido. Em algumas concretizações, os tempos de ciclo poderão ser reduzidos em até 40%.

[047] Concretizações das espumas reticuladas descritas aqui poderão ser úteis em sistemas de tufo artificial. Outras concretizações das espumas reticuladas descritas aqui poderão ser úteis em aplicações de calçados, tais como sandálias macias, solados intermediários, solas externas, unissolados, etc., artigos esportivos, móveis, e outras aplicações onde espumas são usadas. Outras aplicações para espumas descritas aqui poderão incluir brinquedos, aplicações automotivas, capacetes, poltronas de transportes e de estádios, aplicações absorventes de som, fitas adesivas, gaxetas e selantes.

[048] Conforme mencionado acima, as espumas reticuladas

descritas aqui poderão ser formadas usando diversos componentes, incluindo diversos polímeros termoplásticos, cargas, retardadores de queima, agentes de cura, agentes de sopro, e outros. Cada um destes é discutido em mais detalhe abaixo.

Polímero Termoplástico

[049] O polímero termoplástico usado para formar espumas reticuladas divulgadas aqui poderá variar dependendo da aplicação particular e do resultado desejado. Em uma concretização, por exemplo, o polímero é um polímero de olefina. Conforme usado aqui, um polímero de olefina geralmente se refere a uma classe de polímeros formados a partir de monômeros de hidrocarbonetos tendo a fórmula geral $C_n H_{2n}$. O polímero de olefina poderá estar presente como um copolímero, tal como um interpolímero, um copolímero em bloco, ou um interpolímero ou copolímero em multi-bloco.

[050] Em uma concretização particular, por exemplo, o polímero de olefina poderá compreender um interpolímero de alfa-olefina de etileno com pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo de um dieno C_3 - C_{20} linear, ramificado ou cíclico, ou um composto de etileno vinila, tal como acetato de vinila, e um composto representado pela fórmula $H_2C=CHR$ onde R é um grupo alquila C_1 - C_{20} linear, ramificado ou cíclico, ou um grupo arila C_6 - C_{20} . Exemplos de comonômeros incluem, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno.

[051] Em outras concretizações, o polímero poderá ser um interpolímero de alfa-olefina de propileno com pelo menos um comonômero selecionado do grupo consistindo de etileno, um

dieno C_4-C_{20} , linear, ramificado ou cíclico, e um composto representado pela fórmula $H_2C=CHR$ onde R é um grupo alquila C_6-C_{20} ou um grupo arila linear, ramificado, ou cíclico. Exemplos de comonômeros incluem 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, e 1-dodeceno. Em algumas concretizações, o comonômero estará presente de cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso do interpolímero. Em uma concretização, será usado um interpolímero de propileno-etileno.

[052] Outros exemplos de polímeros que poderão ser usados na presente divulgação incluem homopolímeros e copolímeros (incluindo elastômeros) de uma olefina tal como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, e 1-dodeceno conforme tipicamente representados por polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-1-buteno, e copolímero de propileno-1-buteno; copolímeros (incluindo elastômeros) de uma alfa-olefina com um dieno conjugado ou não conjugado conforme tipicamente representado por copolímero de etileno-butadieno e copolímero de etileno-etilideno-norborneno; e poliolefinas (incluindo elastômeros) tais como copolímeros de duas ou mais alfa-olefinas com um dieno conjugado ou não conjugado conforme tipicamente representado por copolímero de etileno-propileno-butadieno, copolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno, copolímero de etileno-propileno-1,5-hexadieno, e copolímero de etileno-propileno-etilideno norborneno; copolímeros compostos de etileno-vinila, tais como comonômeros de etileno-acetato de

vinila com funcionalidades N-metilol, comonômeros de etileno álcool vinílico com funcionalidades N-metilol, copolímero de etileno-cloreto de vinila, copolímeros de etileno-ácido acrílico ou etileno-ácido (met)acrílico, e copolímero de etileno-(met)acrilato, copolímeros estirênicos (incluindo elastômeros) tais como poliestireno, ABS, copolímero de acrilonitrila-estireno, copolímeros de metilestireno-estireno; e copolímeros em bloco de estireno (incluindo elastômeros) tais como copolímero de estireno-butadieno e hidrato deste, e copolímero em tribloco de estireno-isopreno-estireno, compostos de poli(vinila) tais como poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), copolímero de cloreto de vinila-cloreto de vinilideno, poli(acrilato de metila) e poli(metacrilato de metila); poliamidas, tais como náilon 6, náilon 6,6, e náilon 12; poliésteres termoplásticos, tais como poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno); policarbonato, poli(óxido de etileno) e assemelhados. Estas resinas poderão ser usadas isoladamente ou em combinações de duas ou mais.

[053] Em concretizações particulares, poderão ser usadas poliolefinas, tais como polipropileno, polietileno, e copolímeros destes e misturas destes, bem como terpolímeros de etileno-propileno-dieno. Em algumas concretizações, os polímeros olefínicos incluirão polímeros homogêneos descritos na patente U.S. n° 3.645.992 de Elston; polietileno de alta densidade (PEAD) cerca de descrito na patente U.S. n° 4.076.698 de Anderson; polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) heterogeneamente ramificado; polietileno de ultra baixa densidade linear (PEUBDL) heterogeneamente ramificado; copolímeros de etileno linear/alfa-olefina homogeneamente

ramificados; polímeros de etileno substancialmente linear/alfa-olefina homogeneamente ramificados, por exemplo, pelo processo divulgado nas patentes U.S. n^{os} 5.272.236 e 5.278.272, a divulgação do qual processo sendo aqui incorporada por referência; polímeros de etileno linear/alfa-olefina heterogeneamente ramificados; e polímeros e copolímeros de etileno polimerizados via radical livre, de alta pressão, tais como polietileno de baixa densidade (PEBD).

[054] Em uma outra concretização, os polímeros poderão incluir um copolímero de etileno-ácido carboxílico, tal como copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), tais como aqueles comercialmente disponíveis sob a designação comercial ELVAX (DuPont), etileno-ácido acrílico (EAA) e copolímeros de etileno-ácido metacrílico tais como, por exemplo, aqueles comercialmente disponíveis sob as designações comerciais PRIMACOR^{MR} da The Dow Chemical Company, NUCREL^{MR} da DuPont, e ESCOR^{MR} da ExxonMobil, conforme descrito nas patentes U.S. n^{os} 4.599.391, 4.988.781 e 59.384.373, cada uma das quais sendo aqui integralmente incorporada por referência. Polímeros exemplificativos incluem polipropileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, quanto copolímeros de etileno/propileno aleatórios), diversos tipos de polietilenos, incluindo PEBD via radical livre, de alta pressão, PEBDL de Ziegler-Natta, PE via metaloceno, incluindo misturas de PE de Ziegler-Natta e de metaloceno de reatores de PE múltiplos ("intra-reatores"), tais como produtos divulgados nas patentes U.S. n^{os} 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575, e 6.448.341. Polímeros

homogêneos tais como plastômeros e elastômeros de olefinas, copolímeros baseados em etileno e propileno (por exemplo, polímeros comercialmente disponíveis sob a designação comercial VERSIFY^{MR} comercialmente disponível da The Dow Chemical Company e VISTAMAXX^{MR} comercialmente disponível da ExxonMobil) também poderão ser úteis em algumas concretizações. Evidentemente, que misturas de polímeros também poderão ser usadas. Em algumas concretizações, as misturas incluirão dois diferentes polímeros de Ziegler-Natta. Em algumas concretizações, as misturas poderão incluir misturas de um polímero de Ziegler-Natta e um polímero de metaloceno. Em ainda outras concretizações, a resina termoplástica usada aqui poderá ser uma mistura de dois diferentes polímeros de metaloceno.

[055] Em uma concretização particular, o polímero poderá compreender um interpolímero de alfa-olefina de etileno com um comonômero compreendendo um alqueno, tal como 1-octeno. O copolímero de etileno e octeno poderá ser usado em combinação com um outro polímero, tal como um copolímero de etileno-ácido acrílico. Quando presentes em conjunto, a razão em peso entre o copolímero de etileno e octeno e o copolímero de etileno-ácido acrílico poderá ser de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, tal como de cerca de 3:2 a cerca de 2:3. O polímero, tal como o copolímero de etileno-octeno, poderá ter uma cristalinidade de menos que cerca de 21%. Em algumas concretizações, a cristalinidade do polímero poderá ser de 5 a 21 por cento.

[056] Em outras concretizações, polímeros usados nas espumas descritas aqui poderão ter uma cristalinidade de mais que 21 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso em

algumas concretizações, de cerca de 25 a cerca de 40 por cento em peso em outras concretizações. Em uma família de concretizações, composições divulgadas aqui poderão incluir uma mistura de polímeros, onde a mistura poderá incluir um polímero tendo uma cristalinidade de 21 por cento em peso ou menos e um polímero tendo uma cristalinidade de maior que 21 por cento em peso.

[057] Em uma concretização particular, o polímero poderá compreender pelo menos um polietileno de baixa densidade (PEBD). O polímero poderá compreender PEBD feito por processos em autoclave ou processos tubulares. PEBD adequado para esta concretização estão definidos em outro trecho deste documento.

[058] Em uma concretização particular, o polímero poderá compreender pelo menos dois polietilenos de baixa densidade. O polímero poderá compreender PEBD feito por processos em autoclave ou processos tubulares. O PEBD adequado para esta concretização é definido em outro trecho deste documento.

[059] Em uma concretização particular, o pelo menos poderá compreender pelo menos dois polietilenos de baixa densidade. O polímero poderá compreender PEBD feito por processos em autoclave, processos tubulares, ou combinações destes. PEBDs adequados para esta concretização estão definidos em outros trechos deste documento.

[060] Em uma concretização particular, o polímero poderá compreender um interpolímero de alfa-olefina de etileno como um comonômero compreendendo um alqueno, tal como 1-octeno. O copolímero de etileno e octeno poderá estar presente isoladamente ou em combinação com pelo menos dois outros polímeros do grupo: polietileno de baixa densidade,

polietileno de média densidade, e polietileno de alta densidade (PEAD). Quando presentes em conjunto, a razão em peso o copolímero de etileno e octeno, o PEBD, e o PEAD é tal que a composição compreenda um componente com 3 a 97% em peso da composição total e o restante compreenda os outros dois componentes. O polímero, tal como o copolímero de etileno-octeno, poderá ter uma cristalinidade de menos que cerca de 50%, tal como menos que cerca de 25%. Em algumas concretizações, cristalinidade do polímero poderá ser de 3 a 35 por cento. Em outras concretizações, a cristalinidade poderá variar de 7 a 21 por cento.

[061] Concretizações divulgadas aqui também poderão incluir um componente polimérico que poderá incluir pelo menos uma olefina em multi-bloco. Interpolímeros de olefina em multi-bloco adequados poderão incluir aqueles descritos no pedido de patente provisório U.S. n° 60/818.911, por exemplo. O termo "copolímero em multi-bloco" refere-se ou a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões quimicamente distintos (referidos como "blocos") preferivelmente unidos de uma maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que estejam unidas ponta-com-ponta com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ou ao invés de ser de uma maneira pendente ou enxertada. Em certas concretizações, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado aos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), régio-regularidade ou régio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo

ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade, ou qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em multi-bloco são caracterizados por distribuições únicas de índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo único para fazer os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, concretizações dos polímeros poderão possuir um PDI variando de cerca de 1,7 a cerca de 8; de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 em outras concretizações; de cerca de 1,7 a cerca de 2,5 em outras concretizações; e de cerca de 1,8 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,8 a cerca de 2,1 em ainda outras concretizações. Quando produzidos em um processo de batelada ou semi-batelada, concretizações dos polímeros poderão possuir um PDI variando de cerca de 1,0 a cerca de 29; de cerca de 1,3 a cerca de 2,5 em outras concretizações; de cerca de 1,4 a cerca de 2,0 em outras concretizações, e de cerca de 1,4 a cerca de 1,8 em outras concretizações.

[062] Um exemplo do interpolímero em multi-bloco é o interpolímero de etileno/ α -olefina em multi-bloco. Outro exemplo do interpolímero de olefina em multi-bloco é um interpolímero de propileno/ α -olefina. A descrição a seguir foca no interpolímero como tendo etileno como o monômero majoritário, mas se aplica de uma maneira semelhante a interpolímeros em multi-bloco baseados em propileno com relação a características de polímero gerais.

[063] Os interpolímeros em multi-bloco de etileno/ α -olefina poderão compreender etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada,

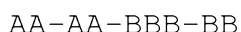
caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos (i.é, dois ou mais) de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas e físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um interpolímero em multi-bloco. Em algumas concretizações, o interpolímero em multi-bloco poderá ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou superior, "A" representa um bloco ou segmento duro; e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, A's e B's são ligados de uma maneira linear, não de uma maneira ramificada ou em estrela. Segmentos duros referem-se a blocos ou unidades polimerizadas nos quais etileno esteja presente em uma quantidade maior que 95 por cento em peso em algumas concretizações, e em outras concretizações maior que 98 por cento em peso. Em outras palavras, o teor de comonômero nos segmentos duros é de menos que 5 por cento em algumas concretizações, e em outras concretizações menos que 2 por cento em peso do peso total dos segmentos duros. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todos ou substancialmente todos etileno. Por outro lado, "segmentos moles" referem-se a blocos de unidades polimerizadas nas quais o teor de comonômero seja maior que 5 por cento em peso do peso dos segmentos moles em algumas concretizações, maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso em diversas outras concretizações. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles poderá ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior

que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso em diversas outras concretizações.

[064] Em algumas concretizações, os blocos A e B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco não têm uma estrutura como:



[065] Em outras concretizações, os copolímeros em bloco não têm um terceiro bloco. Em ainda outras concretizações, nem o bloco A nem o bloco B compreendem dois ou mais segmentos (ou sub-blocos), tal como um segmento de ponta.

[066] Os interpolímeros em multi-bloco poderão ser caracterizados por um índice de bloco médio, ABI, variando de maior que zero a cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice de bloco médio, ABI, é a média ponderal do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas por TREF preparativo de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C:

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

onde BI_i é o índice de bloco para a i -ésima fração do interpolímero de etileno/ α -olefina obtido por TREF preparativo, e w_i é a percentagem em peso da i -ésima fração.

[067] Semelhantemente, a raiz quadrada do segundo momento no entorno da média, daqui para diante referido como o índice de bloco médio ponderal de segundo momento, poderá ser definido como segue:

BI médio ponderal de 2º momento =

$$\sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

[068] Para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas as quais dão o mesmo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde T_X é a temperatura de eluição de ATREF preparativo para a iésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_X é a fração molar de etileno para a iésima fração, que também poderá ser medida por NMR ou IR conforme descrito abaixo. P_{AB} é a fração molar do etileno para todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também poderá ser medido por NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição e a fração molar do etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para um homopolímero de polietileno de alta densidade.

[069] T_{AB} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} poderá ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + \beta$$

onde α e β são duas constantes que poderão ser determinadas por calibração usando um número de frações de TREF preparativo bem caracterizado de uma composição ampla de copolímeros aleatórios com composição estreita. Deverá ser notado que α e β poderão variar de instrumento para instrumento. Ademais, necessitar-se-ia criar uma curva de calibração apropriada com a composição de polímero de interesse, usando faixas de peso molecular e tipos de

comonômeros apropriados para as frações de TREF preparativo e/ou copolímeros aleatórios usados para criar a calibração. Existe um ligeiro efeito por peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de peso molecular semelhantes, tal efeito poderá ser essencialmente negligenciável. Em algumas concretizações, copolímeros de etileno aleatórios satisfazem à seguinte relação:

$$\ln P = -237,83/T_{ATREF} + 0,639$$

[070] A equação de calibração acima refere-se à fração molar de etileno, P , à temperatura de eluição de TREF analítico, T_{ATREF} , para copolímeros aleatórios de composição estreita e/ou frações de TREF preparativo de copolímeros aleatórios de composição ampla. T_{X0} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_X . T_{X0} poderá ser calculada a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$. Reciprocamente, P_{X0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura de ATREF de T_X , que poderá ser calculada a partir de $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$.

[071] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de TREF preparativo, poderá ser calculado o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas concretizações, ABI será maior que zero, mas menor que cerca de 0,4, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em algumas concretizações, ABI será maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deverá ser na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, ABI será de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a

cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em algumas concretizações, ABI será na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

[072] Uma outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina é que o interpolímero poderá compreender pelo menos uma fração de polímero que possa ser obtida por TREF, sendo que a fração tem um índice de bloco maior que cerca de 0,1 a até cerca de 1,0 e o polímero tendo uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 a cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 a até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possuirá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,5 e até cerca de 1,0. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

[073] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados nas concretizações da invenção serão preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Os interpolímeros poderão adicionalmente compreender uma diolefina C_4 - C_{18} e/ou um alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados adequados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e assemelhados. 1-Buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros adequados incluem estireno, estirenos halo- ou alquil-substituídos, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (por exemplo, ciclopenteno, ciclohexeno e cicloocteno).

[074] Os interpolímeros em multi-bloco divulgados aqui poderão ser diferenciados de copolímeros aleatórios, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco convencionais preparados por adição sequencial de monômeros, catalisadores fluxionais, e técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em particular, comparativamente com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero a cristalinidade e módulo equivalentes, os interpolímeros têm resistência térmica melhor (mais alta) conforme medida por ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, maior carga de ruptura em altas temperaturas, e/ou módulo de armazenamento de torção em altas temperaturas mais alto conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

Propriedades de enchimento poderão se beneficiar do uso de concretizações dos interpolímeros em multi-bloco, comparativamente com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros em multi-bloco têm deformação permanente por compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência à deformação por fluência mais alta, resistência à rasgadura mais alta, resistência à blocagem mais alta, formação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (particularmente em altas temperaturas), melhor resistência à abrasão, força retrativa mais alta, e melhor aceitação de óleos e cargas.

[075] Outros interpolímeros de olefina incluem polímeros compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno, incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, e assemelhados. Em particular, interpolímeros compreendendo etileno e estireno poderão ser usados. Em outras concretizações, copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma α -olefina C_3 - C_{20} , opcionalmente contendo um dieno C_4 - C_{20} poderão ser usados.

[076] Monômeros de dieno não conjugados adequados poderão ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, cadeia ramificada, ou cíclica tendo 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados incluem, mas não estão limitados a, dienos acíclicos de cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, e isômeros mistos de dihidromiriceno,

e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel único, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, e 1,5-ciclododeca-dieno; e dienos de anéis múltiplos alicíclicos fusionados ou em ponte, tais como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenil, alquilideno, cicloalquenil e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente usados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e dicitlopentadieno (DCPD).

[077] Uma classe de polímeros desejáveis que poderão ser usados de acordo com concretizações divulgadas aqui são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -Olefinas preferidas para uso nesta concretização são designados pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas adequadas incluem, mas não estão limitadas a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros de EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros tipo de EPDM em multibloco, incluem dienos cíclicos ou policíclicos,

de cadeia linear ou ramificada, conjugados ou não conjugados compreendendo de 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, díciclopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

[078] Os polímeros (homopolímeros, copolímeros, interpolímeros e interpolímeros em multi-bloco) descritos aqui poderão ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos em algumas concretizações, de 0,01 a 1000 g/10 minutos em outras concretizações, de 0,01 a 500 g/10 minutos em outras concretizações, de 0,01 a 100 g/10 minutos em ainda outras concretizações. Em certas concretizações, os polímeros poderão ter um índice de fusão de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em outras concretizações, os polímeros poderão ter um índice de fusão maior que 20 dg/min; maior que 40 dg/min em outras concretizações; e maior que 60 dg/min em ainda outras concretizações.

[079] Os polímeros descritos aqui poderão ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol em algumas concretizações; de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol em outras concretizações; de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol em outras concretizações; e de 10.000 a 300.000 g/mol em ainda outras concretizações. A densidade dos polímeros descritos aqui poderá ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ em algumas concretizações; para polímeros compreendendo etileno de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³; e em algumas concretizações, entre 0,87 e 0,94 g/cm³.

[080] Em algumas concretizações, os polímeros descritos aqui têm uma resistência à tração acima de 10 MPa; uma

resistência à tração ≥ 11 MPa em outras concretizações; e uma resistência à tração ≥ 13 MPa em ainda outras concretizações. Em algumas concretizações, os polímeros descritos aqui têm um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto; pelo menos 700 por cento em outras concretizações; pelo menos 800 por cento em outras concretizações; e pelo menos 900 por cento em ainda outras concretizações.

[081] Em algumas concretizações, os polímeros descritos aqui têm uma razão de módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50; de 1 a 20 em outras concretizações; e de 1 a 10 em ainda outras concretizações. Em algumas concretizações, os polímeros têm uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento; de menos que 70 por cento em outras concretizações; de menos que 60 por cento em outras concretizações; e de menos que 50 por cento, menos que 40 por cento, até uma deformação permanente por compressão de 0 por cento em ainda outras concretizações.

[082] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ter um calor de fusão de menos que 85 J/g. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina poderá ter uma resistência de blocagem de pelota igual a ou menor que 4800 Pa (100 libras/pé²); igual a ou menor que 2400 Pa (50 libras/pé²) em outras concretizações; igual a ou menor que 240 Pa (5 libras/pé²), e tão baixo quanto 0 Pa (0 libras/pé²) em ainda outras concretizações.

[083] Em algumas concretizações, os interpolímeros inventivos poderão ser feitos com dois catalisadores

incorporando diferentes quantidades de comonômero tendo uma razão em peso de blocos assim formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos desejavelmente têm um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ademais, preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco têm um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Em outras concretizações, o interpolímero poderá ter uma viscosidade Mooney (ML(1+4)125°C) de 1 a 250. Em outras concretizações, tais polímeros têm um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[084] Em algumas concretizações particulares, o polímero é um copolímero ou interpolímero baseado em propileno. Em algumas concretizações, um copolímero ou interpolímero de propileno/etileno é caracterizado como tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas.

[085] O termo "sequências de propileno substancialmente isotáticas" e termos semelhantes significam que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de C¹³ de mais que cerca de 0,85, preferivelmente de mais que 0,90, maios preferivelmente de mais que cerca de 0,92, e o mais preferivelmente de mais que cerca de 0,93. Tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e estão descritas, por exemplo, na patente U.S. n° 5.504.172 e WO 00/01745, que se referem à sequência isotática em termos de uma unidade de tríade na cadeia molecular do copolímero determinada por espectros de

NMR de C^{13} . Em outras concretizações particulares, o copolímero de etileno- α -olefina poderá ser copolímeros de etileno-buteno, etileno-hexeno, ou etileno-octeno. Em outras concretizações particulares, o copolímero de propileno- α -olefina poderá ser um interpolímero ou copolímero de propileno-etileno ou de propileno-etileno-buteno.

[086] Os polímeros descritos aqui (homopolímeros, copolímeros, interpolímeros, interpolímeros em multi-bloco) poderão ser produzidos usando um catalisador de sítio único e poderão ter um peso molecular médio ponderal de 15.000 a cerca de 5 milhões, tal como de cerca de 20.000 a cerca de 1 milhão. A distribuição de peso molecular do polímero poderá ser de cerca de 1,01 a cerca de 80, tal como de cerca de 1,5 a cerca de 40, tal como de cerca de 1,8 a cerca de 20.

[087] Em algumas concretizações, o polímero poderá ter uma dureza Shore A de 30 a 100. Em algumas concretizações, o polímero poderá ter uma dureza Shore A de 40 a 90; de 30 a 80 em outras concretizações; e de 40 a 75 em ainda outras concretizações.

[088] Os polímeros, copolímeros, interpolímeros, e interpolímeros em multi-bloco de olefinas poderão ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional à sua estrutura de polímero. Grupos funcionais exemplificativos incluem, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais destes, e ésteres destes. Tais grupos funcionais poderão ser enxertados em um polímero de olefina, ou poderão ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional, para formar um interpolímero de etileno, o

comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais em polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n^{os} 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as divulgações das quais sendo aqui integralmente incorporadas por referência. Um grupo funcional particularmente útil é anidrido maleico.

[089] A quantidade do grupo funcional presente no polímero funcional poderá variar. O grupo funcional poderá estar presente em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso, em algumas concretizações; pelo menos 0,5 por cento em peso em outras concretizações; 1,0 por cento em peso em algumas concretizações; pelo menos cerca de 5 por cento em peso em outras concretizações; e pelo menos cerca de 7 por cento em peso em ainda outras concretizações.

Aditivos

[090] Caso desejado, aditivos de cargas, colorantes, estabilizadores de luz e calor, antioxidantes, expurgadores de processamento, adjuvantes de extrusão, e espumantes também poderão ser usados para fazer a espuma. A espuma da invenção poderá conter materiais de carga em quantidades, dependendo da aplicação para a qual é prevista, variando de cerca de 20-100 por cento (base seca) do peso do componente de polímero. Esses ingredientes opcionais poderão incluir, mas não estão limitados a, carbonato de cálcio, pó de dióxido de titânio, partículas de polímeros, esferas de vidro ocas, fibras poliméricas, tais como fios monofilamentares baseados em poliolefinas e assemelhados.

[091] Por exemplo, os aditivos poderão incluir um agente umectante, retardadores de chamas, tensoativos, agentes anti-estáticos, agente anti-bloco, dispersões baseadas em cera,

pigmentos, agentes neutralizantes, espessantes, compatibilizantes, abrilhantadores, modificadores de reologia, biocidas, fungicidas, fibras de reforço, e outros aditivos conhecidos daqueles entendidos no assunto. Conquanto opcionais para os propósitos da presente invenção, outros componentes poderão ser altamente vantajosos para a estabilidade do produto durante e após o processo de manufatura.

[092] Aditivos poderão ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os polímeros, copolímeros, interpolímeros em multi-bloco descritos acima. Aditivos adequados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeolitos, materiais pulverizados, fibras orgânicas ou inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, arame ou trama de aço, cintas de náilon ou poliéster, partículas nanodimensionadas, e assim por diante; secativos, extensores de óleo, incluindo óleos parafínicos ou naftalênicos; e outros polímeros naturais e sintéticos, incluindo outros polímeros de acordo com concretizações da presente divulgação. Composições termoplásticas de acordo com outras concretizações da presente divulgação também poderão conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras poliméricas (incluindo náilon, raíom, algodão, poliéster, e poliaramida), fibras metálicas, flocos ou partículas, silicatos, fosfatos ou carbonatos estratificados expansíveis, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminossilicatos, ou aluminofosfatos, cristais capilares de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, wollastonita, grafita,

zeolitos, e cerâmicos, tais como carбето de silício, nitreto de silício ou titânia. Agentes de acoplamento baseados em silano ou outros também poderão ser empregados para melhor ligamento de carga.

[093] As espumas, polímeros, e composição de misturas de polímeros descritos acima poderão conter óleos de processamento, plastificantes, e adjuvantes de processamento. Óleos de processamento de borracha tendo uma certa designação ASTM e óleos de processamento parafínicos, naftênicos ou aromáticos também são adequados para uso. Geralmente, de 0 a 150 partes, mais preferivelmente de 0 a 100 partes, e o mais preferivelmente de 0 a 50 partes dos óleos de processamento, plastificantes, e/ou adjuvantes de processamento por 100 partes de polímero total são empregados. Quantidades mais altas de óleo poderão tender a melhorar o processamento do produto resultante à custa de algumas propriedades físicas. Adjuvantes de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácidos graxos, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoois, incluindo glicóis, (poli)álcool éteres, incluindo glicol éteres (poli)ésteres, incluindo (poli)glicol ésteres, (poli)éteres, incluindo (poli)glicol ésteres e derivados de sais metálicos, especialmente sais de metais do Grupo 1 ou 2 ou zinco.

[094] Para aplicações convencionais em TPO, TPV, e TPE, o negro-de-fumo é um aditivo útil para as propriedades de absorção de UV e estabilização. Exemplos representativos de negros-de-fumo incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990, e N991. Estes

negros-de-fumo têm absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg, e volumes médios de poros variando de 10 a 150 cm³/100 g. Geralmente, são empregados negros-de-fumo de menor tamanho de partícula, até onde considerações de custo permitam. Para muitas de tais aplicações os presentes polímeros de misturas dos mesmos requererão pouco ou nenhum negro-de-fumo, permitindo assim considerável liberdade de projeto para incluir pigmentos alternativos ou nenhum pigmento.

[095] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com concretizações divulgadas aqui também poderão conter antiozonantes ou antioxidantes, que são bem conhecidos de um químico de borracha medianamente preparado. Os antiozonantes podem ser protetores químicos tais como materiais céreos que aflorem à superfície e protejam a peça de oxigênio ou ozônio ou eles podem ser protetores químicos que reajam com oxigênio ou ozônio. Protetores químicos adequados incluem fenóis estirenados fenol octilado butilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e misturas destes. Algumas designações comerciais representativas de tais produtos são antioxidante WINGSTAY^{MR} S, antioxidante POLYSTAY^{MR} 100, antioxidante POLYSTAY^{MR} 100AZ, antioxidante POLYSTAY^{MR} 200, antioxidante WINGSTAY^{MR} L, antioxidante WINGSTAY^{MR} LHLS, antioxidante WINGSTAY^{MR} K, antioxidante WINGSTAY^{MR} SN-1, e antioxidantes IRGANOX^{MR}. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonantes usados preferivelmente serão não mancháveis e não migratórios.

[096] Para prover estabilidade adicional contra radiação

UV, estabilizantes de luz de amina estericamente bloqueada (HALS) e absorventes de UV também poderão ser usados. Exemplos adequados incluem TINUVIN^{MR} 123, TINUVIN^{MR} 144, TINUVIN^{MR} 622, TINUVIN^{MR} 765, TINUVIN^{MR} 770, e TINUVIN^{MR} 780, comercialmente disponíveis da Ciba Specialty Chemicals, e CHEMISORB^{MR} T944, comercialmente disponível da Cytex Plastics, Houston TX, EUA. Um ácido de Lewis poderá adicionalmente ser incluído com o composto de HALS de maneira a alcançar qualidade de superfície superior, conforme divulgado na patente U.S. n° 6.051.681. Outras concretizações também poderão incluir um estabilizante térmico, tai como o IRGANOX PS 802 Fl, por exemplo.

[097] Para algumas composições, processos de misturação adicionais poderão ser empregados para pré-dispersar os estabilizantes térmicos, antioxidantes, negro-de-fumo, absorventes de UV, e/ou estabilizantes de luz para formar um mistura base, e subsequentemente formar misturas de polímeros com esta.

[098] Em algumas concretizações, aditivos também poderão incluir adjuvantes de processamento tal como estearatos e ácidos esteáricos, perfumes, inibidores de algas, agentes anti-microbianos e anti-fúngicos, retardadores de chamas, bem como aditivos de deslizamento e anti-blocagem. Outras concretizações poderão incluir PDMS para reduzir a resistência à abrasão do polímero. A adesão do polímero também poderá ser melhorada com o uso de promotores de adesão ou funcionalização ou acoplamento do polímero com um organossilano, policloropreno (neoprene), ou outros agentes de enxertia.

Agentes de Cura

[099] Agentes reticulantes (também referidos como agentes de cura ou vulcanização) adequados para uso aqui incluem compostos baseados em silano, compostos baseados em enxofre, baseados em peróxidos, ou baseados em fenólicos. Exemplos destes materiais são encontrados nas patentes U.S. n^{os}: 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628, e 5.248.729. Um exemplo de um agente de cura de peróxido é o PERKADOX 14-4bd, comercialmente disponível as Akzo-Nobel.

[100] Quando são empregados agentes de cura baseados em enxofre, aceleradores e ativadores de cura também poderão ser usados. Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou a temperatura requeridos para a vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Em uma concretização, um único acelerados ou acelerador primário é usado. O(s) acelerador(es) primário(s) poderá(ão) ser usado(s) em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,0 phr, com base no peso total da composição. Em uma outra concretização, combinações de um acelerador primário e um secundário poderão ser usadas em quantidades menores, tal como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, de maneira a ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores geralmente produzem artigos tendo propriedades que são um tanto quanto melhores que aqueles produzidos com o uso de um único acelerador. Adicionalmente, aceleradores de efeito retardado poderão ser usados que não sejam afetados por temperaturas normais de processamento e ainda produzam uma cura satisfatória em temperaturas de vulcanização usuais.

Retardadores de vulcanização também poderão ser usados. Tipos adequados de aceleradores que poderão ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfenamidas xantatos e ditiocarbamatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Caso um segundo acelerador seja usado, o segundo acelerador é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiurama. Certos adjuvantes de processamento e ativadores de cura, tais como ácido esteárico e ZnO também poderão ser usados. Quando agentes de cura baseados em peróxidos forem usados, co-ativadores ou co-agentes poderão ser usados junto. Co-agentes adequados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de triálila (TAC), isocianurato de triálila (TAIC), dentre outros. O uso de reticulantes de peróxido e co-agentes opcionais usados para a vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos na técnica e divulgados, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, nº 3, julho-agosto de 2001.

[101] Quando uma composição de polímero estiver pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação poderá ser medido dissolvendo a composição em um solvente para duração especificada, e calculando o percentual de gel ou componente inextraível. O percentual de gel normalmente aumenta com o aumento dos níveis de reticulação. Para artigos curados de acordo com concretizações da invenção, o teor percentual de gel é desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento em peso, conforme medido usando extraíveis com xileno; pelo menos 30 por cento em peso em outras concretizações; e até 90 por cento em peso em ainda outras concretizações.

Agente de Sopro e Aditivos Correlatos

[102] Agentes de sopro adequados para uso para formar as espumas descritas aqui poderão ser agentes de sopro físicos, que são tipicamente o mesmo material que o gás fugitivo, p.ex., CO_2 , ou um agente de sopro químico que produz o gás fugitivo. Mais que um agente de sopro físico ou químico poderão ser usados e agentes de sopro físicos e químicos poderão ser usados em conjunto.

[103] Agentes de sopro físicos úteis na presente invenção incluem qualquer material atmosférico naturalmente ocorrente que seja um vapor à temperatura e à pressão nas quais a espuma sai da matriz. O agente de sopro físico poderá ser introduzido, por exemplo, injetado no material polimérico como um gás, um fluido supercrítico, ou um líquido, preferivelmente como um fluido supercrítico ou líquido, mais preferivelmente como um líquido. Os agentes de sopro físicos usados dependerão das propriedades buscadas nos artigos de espuma resultantes. Outros fatores considerados ao escolher um agente de sopro são sua toxicidade, seu perfil de pressão de vapor, facilidade de manipulação, e solubilidade com relação aos materiais poliméricos usados. Agentes de sopro não agressivos à camada de ozônio, não tóxicos e não inflamáveis são preferidos porque eles são mais fáceis de usar, p.ex., menos preocupantes em termos ambientais e de segurança, e são geralmente menos solúveis em polímeros termoplástico. Agentes de sopro físicos adequados incluem, p.ex., dióxido de carbono, nitrogênio, SF_6 , óxido nitroso, fluidos perfluorados, tais como C_2F_6 , argônio, hélio, gases nobres, tais como xenônio, ar (mistura de nitrogênio e oxigênio), e misturas destes materiais.

[104] Agentes de sopro químicos que poderão ser usados na presente invenção incluem, p.ex., uma mistura de bicarbonato de sódio e ácido cítrico, dinitrosopentametileno-triamina, p-toluenossulfonil triazida, 4,4'-oxibis(benzenossulfonil) hidrazida, azodicarbonamida (1,1'-azobisformamida), p-toluenossulfonil semicarbazida, 5-feniltetrazol, análogos do 5-feniltetrazol, diisopropil hidrazodicarboxilato. 5-fenil-3,6-dihidro-1,3,4-oxadiazin-2-ona, e borohidreto de sódio. Preferivelmente os agentes de sopro são, ou produzem, um ou mais gases fugitivos tendo uma pressão de vapor superior a 0,689 MPa a 0°C. CELOGEN AZ130 é um agente de sopro de azodicarbonamida comercialmente disponível da Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CN.

[105] A quantidade total do agente de sopro usada depende de condições tais como condições de processo de extrusão na misturação, do agente de sopro sendo usado, da composição do extrudado, e da densidade desejada para o artigo espumado. O extrudado é definido aqui como incluindo a mistura de agente de sopro, resina(s) de poliolefina, e quaisquer aditivos. Para uma espuma tendo uma densidade de cerca de 1 a cerca de 15 lb/pé³, o extrudado tipicamente compreende de cerca de 18 a cerca de 1% p/p de agente de sopro. Em outras concretizações, 1% a 10% de agente de sopro poderão ser usados.

[106] O agente de sopro usado na presente invenção compreenderá menos que cerca de 99% molares de isobutano. A mistura de agente de sopro geralmente compreenderá de cerca de 10% molares a cerca de 60 ou 75% molares de isopentano. A mistura de agente de sopro mais tipicamente compreenderá de cerca de 15% molares a cerca de 40% molares de isopentano. Mais especificamente, a mistura de agente de sopro

compreenderá de cerca de 25 ou cerca de 30% molares a cerca de 40% molares de isobutano. A mistura de agente de sopro geralmente compreenderá pelo menos cerca de 15 ou 30% molares de co-agente(s) de sopro. Mais especificamente, a mistura de agente de sopro compreenderá de cerca de 40 a cerca de 85 ou 90% molares de co-agente(s) de sopro. A mistura de agente de sopro mais tipicamente compreenderá de cerca de 60% molares a cerca de 70 ou 65% molares de co-agente(s) de sopro.

[107] Um agente nucleante ou combinação de tais agentes poderá ser empregado na presente invenção para vantagens, tais como sua capacidade em regular a formação e a morfologia celulares. Um agente nucleante, ou agente de controle de tamanho, poderá ser qual(is)quer agente(s) nucleante(s) convencional(is) ou útil(eis). A quantidade de agente nucleante usada depende do tamanho de célula desejado, do agente de sopro selecionado, e da densidade de espuma desejada. O agente nucleante é geralmente adicionado em quantidades de cerca de 0,02 a cerca de 20% p/p da composição de resina de poliolefina.

[108] Alguns agentes nucleantes contemplados incluem materiais inorgânicos (em forma particulada pequena), tal como argila, talco, sílica, e terras de diatomáceas. Outros agentes nucleantes contemplados incluem agentes nucleantes que se decomponham ou reajam na temperatura de aquecimento dentro da extrusora para evolver gases, tais como dióxido de carbono, água, e/ou nitrogênio. Um exemplo de um agente nucleante é uma combinação de um sal de metal alcalino de um ácido carboxílico com um carbonato ou bicarbonato. Alguns exemplos de sais de metais alcalinos de um ácido carboxílico incluem, mas não estão limitados a, o sal monossódico do

ácido 2,3-dihidroxi-butanodióico (comumente referido como hidrogeno tartarato de sódio), o sal monopotássico do ácido butanodióico (comumente referido como hidrogeno succinato de potássio), os sais trissódico e tripotássico do ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (comumente referidos como citrato de sódio e de potássio, respectivamente), e o sal dissódico do ácido etanodióico (comumente referido como oxalato de sódio), ou um ácido policarboxílico tal como o ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. Alguns exemplos de um carbonato ou bicarbonato incluem, mas não estão limitados a, carbonato de sódio, carbonato de potássio, bicarbonato de potássio, e carbonato de cálcio. É contemplado que misturas de diferentes agentes nucleantes poderão ser adicionadas à presente invenção. Alguns agentes nucleantes desejáveis incluem talco, sílica cristalina, e uma mistura estequiométrica de ácido cítrico e bicarbonato de sódio (a mistura estequiométrica tendo 1 a 100 por cento de concentração onde o portador seja um polímero adequado, tal como polietileno). Talco poderá ser adicionado em um portador ou em uma forma de pó.

[109] Agentes de permeação de gás ou agentes de controle de estabilidade poderão ser empregados na presente invenção para assistir em evitar ou inibir o colapso da espuma. Os agentes de controle de estabilidade adequados para uso na presente invenção poderão incluir os ésteres parciais de ácidos graxos de cadeia longa com polióis descritos na patente U.S. n° 3.644.230, alquil aminas superiores saturadas, amidas de ácidos graxos superiores saturadas, ésteres completos de ácidos graxos superiores tais como aqueles descritos na patente U.S. n° 4.214.054, e combinações

destes descritas na patente U.S. n° 5.750.584.

[110] Os ésteres parciais de ácidos graxos que possam ser desejados como agente de controle de estabilidade incluem os membros da classe genérica conhecida como agentes superficialmente ativos ou tensoativos. Uma classe preferida de tensoativos inclui um éster parcial de um ácido graxo tendo 12 a 18 átomos de carbono e um poliol tendo três a seis grupos hidroxila. Mais preferivelmente, os ésteres parciais de uma cadeia de ácido graxo longa com um componente poliol do agente de controle de estabilidade são monoestearato de glicerol, diestearato de glicerol ou misturas destes. É contemplado que outros agentes de permeação de gás ou agentes de controle de estabilidade sejam empregados na presente invenção para assistir em evitar ou inibir o colapso da espuma.

Retardador de Queima

[111] Exemplos de retardadores de queima que poderão ser usados nas concretizações divulgadas aqui incluem anidrido maleico, ácido salicílico, bis etóxi silil etano, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, hidroquinona monometil éter, e outros conforme sejam conhecidos na técnica. Retardadores de queima comercialmente disponíveis poderão incluir H-TEMPO, comercialmente disponível da AH Marks, e HP136, comercialmente disponível da Ciba.

Espumas Elastoméricas

[112] Folhas de espuma de acordo com concretizações divulgadas aqui poderão incluir uma única camada ou múltiplas camadas conforme desejado. Os artigos de espuma poderão ser produzidos de qualquer maneira para resultar em pelo menos uma camada de espuma. As camadas de espuma descritas aqui

poderão ser feitas por um método de processamento de fundido pressurizado, tal como um método de extrusão. A extrusora poderá ser um sistema em tandem, uma extrusora de rosca única, uma extrusora de rosca dupla, etc. A extrusora poderá ser equipada com matrizes anelares de múltiplas camadas, matrizes de película plana e blocos de alimentação, blocos de alimentação de múltiplas camadas, tal como aquelas divulgadas na patente U.S. n° 4.908.278 (Bland et al.), matrizes de palhetas múltiplas ou de coletores múltiplos tais como uma matriz de palheta de 3 camadas comercialmente disponível da Cloeren, Orange, Tex. Uma composição espumável também poderá ser feita combinando um agente de sopro químico e polímero a uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição do agente de sopro químico, e então mais tarde espumando. Em algumas concretizações, a espuma poderá ser coextrudada com uma ou mais camadas de barreira.

[113] Um método para produzir as espumas descritas aqui é usar uma extrusora, conforme mencionado acima. Neste caso, a mistura espumável (polímero, carga, agente de sopro, etc., conforme desejado) é extrudada. À medida que a mistura sai da matriz da extrusora e por exposição a pressão reduzida, o gás fugitivo nucleia e forma células dentro do polímero para criar um artigo de espuma. O artigo de espuma resultante poderá ser depositado sobre um tambor de fundição controlado por temperatura. A velocidade do tambor de fundição (i.é, conforme produzida pelo tambor em rpm) poderá afetar a espessura global do artigo espumado. À medida que a velocidade do rolo de fundição aumenta, a espessura global do artigo de espuma poderá diminuir. Entretanto, a espessura da camada de barreira na saída da matriz, que é onde ocorre a

espumação, é o comprimento de difusão para o sistema. À medida que o artigo de espuma é estirado e resfriado bruscamente no tambor de fundição, a espessura da camada de barreira poderá decrescer até que a espuma solidifique. Em outras palavras, é no comprimento de difusão da camada de barreira (i.é, a espessura) na saída da matriz que está o fator importante para controlar a difusão do gás fugitivo.

[114] Um segundo método para produzir espumas descritas aqui poderão incluir misturar ou amassar o fundido, para formar uma composição expansível. A composição expansível poderá então ser moldada por injeção em um molde quente, tal como usando uma máquina de moldagem por injeção MAIN Group S.P.A., para espumas reticuladas, modelo E1665. Em seguida à injeção da mistura no molde, a temperatura do molde poderá ser elevada e/ou mantida em uma temperatura suficiente para decompor o agente de sopro. O molde poderá então ser aberto para permitir repentina nucleação de bolhas e expansão de espuma. A expansão das placas de espuma assim formadas poderá ser na faixa de cerca de 60 por cento após 24 horas.

[115] Espumas formadas pelos métodos descritos acima poderão ser reticulados usando um agente de cura de peróxido em algumas concretizações. Em outras concretizações, as espumas poderão ser reticuladas usando um sistema de cura termo-ativado. Sistemas de cura termo-ativados poderão incluir pelo menos um baseado em enxofre ou um epóxi. Sistemas de cura termo-ativados e agentes de cura de peróxido poderão ser usados combinados com outros componentes durante o processamento de maneira a prover para a reticulação das espumas. Em algumas concretizações, as espumas poderão ser reticuladas usando um sistema de cura induzido por radiação.

A cura ativada por radiação inclui pelo menos um dentre feixes-e e radiação gama. A cura ativada por radiação poderá ser realizada, em algumas concretizações, após a formação de uma espuma pelos métodos descritos acima.

[116] Aquele entendido no assunto irá apreciar que outros métodos para produzir as espumas divulgadas aqui também poderão ser usados.

Espumas Reticuladas com Elevados Carregamentos de Carga

[117] Espumas reticuladas tendo elevados carregamentos de carga, de acordo com concretizações divulgadas aqui, poderão ser formadas usando os seguintes componentes:

A. uma poliolefina tendo uma cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15% molares, ou uma combinação destes;

B. uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084 (Viscosidade Brookfield a 350°F); e

C. uma carga, sendo que a espuma reticulada inclui de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, B e C, em peso.

[118] Em outras concretizações, a espuma reticulada poderá opcionalmente incluir um ou mais dentre:

D. pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade maior que 21 por cento em peso, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15% molares ou maior, ou uma combinação destes; e

E. um retardador de queima.

[119] Em outras concretizações, a espuma reticulada poderá incluir 20 a 80 partes de carga por cem partes de

componentes, A, B e C, em peso; 25 a 80 partes de carga por cem partes de componentes, A, B e C, em peso em outras concretizações; 30 a 80 partes de carga por cem partes de componentes, A, B e C, em peso em ainda outras concretizações. Cargas poderão incluir aquelas descritas acima (vide "Aditivos"), tais como carbonato de cálcio. As cargas também poderão incluir remoídos de polímeros.

[120] Em uma família de concretizações, as espumas reticuladas poderão incluir:

20 a 80 por cento em peso de componente A;

25 a 75 por cento em peso de componente B;

mais que 0 a 6 por cento em peso de componente C;

mais que 0 a 1 por cento em peso de componente D; e

5 a 50 por cento em peso de componente E;

sendo que as percentagens em peso acima são baseadas no peso de componentes A, B, C, D, e E.

[121] Em uma outra família de concretizações, as espumas reticuladas poderão incluir:

vi. 40 a 60 por cento em peso de componente A;

vii. 40 a 60 por cento em peso de componente B;

viii. mais que 2,5 a 4 por cento em peso de componente C;

ix. 0,25 a 0,5 por cento em peso de componente D; e

x. 20 a 35 por cento em peso de componente E;

sendo que as percentagens em peso acima são baseadas no peso de componentes A, B, C, D, e E.

[122] Adicionalmente, as espumas reticuladas divulgadas aqui poderão incluir agentes de sopro ou produtos de decomposição destes. Em algumas concretizações, os agentes de sopro ou produtos de decomposição destes poderão estar presentes (antes da e/ou após a formação das composições de

espuma reticulada divulgadas aqui) em uma quantidade variando de cerca de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso, com base no peso total dos componentes A-E e o agente de sopro; cerca de 2 a cerca de 3 por cento em peso em outras concretizações.

[123] As espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ser reticuladas usando um agente de cura de peróxido. Em outras concretizações, pelo menos uma porção de componentes A, B, e C poderá ser reticulada usando um sistema de cura termo-ativado ou um sistema de cura induzido por radiação. Sistemas de cura termo-ativados poderão incluir pelo menos um baseado em enxofre ou um epóxi. O sistema de cura ativado por radiação poderá incluir pelo menos um dentre feixes-e e radiação gama. Por exemplo, quando for usado um agente de cura ativado por radiação, o peróxido poderá ser usado em uma quantidade variando de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso da composição, com base no peso total dos componentes A-E, o agente de sopro, e o peróxido, de cerca de 1 a cerca de 2,5 por cento em peso em outras concretizações.

[124] Em concretizações selecionadas, espumas úteis para concretizações divulgadas aqui poderão ter espessuras entre 1 e 500 mm; em outras concretizações, de 5 a 100 mm; em outras concretizações de 8 a 30 mm; e em ainda outras concretizações, de 10 a 20 mm. Em concretizações selecionadas, as espumas poderão ter uma densidade na faixa de cerca de 20 a 600 kg/m³; de 25 a 500 kg/m³ em outras concretizações; de 50 a 350 kg/m³ em outras concretizações; de 120 a 350 kg/m³ em outras concretizações; de 120 a 350 kg/m³ em outras concretizações; e de 100 a 300 kg/m³ em ainda outras concretizações. Em concretizações selecionadas, as

espumas poderão ter um tamanho de célula na faixa de cerca de 0,1 a 6 mm; de 0,2 a 4,5 mm em outras concretizações; e de 0,2 a 3 mm em ainda outras concretizações.

[125] Espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ter um baixo volume de células abertas, de maneira a evitar captação de água. Em algumas concretizações, espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ter um volume de célula aberta de 35% ou menos; 30 por cento em peso ou menos em outras concretizações; e 25 por cento ou menos em ainda outras concretizações.

[126] Em algumas concretizações, a camada de espuma poderá ser perfurada de maneira a facilitar a drenagem, A drenagem poderá ser requerida de maneira tal que no caso de a chuva ou outra molhagem de uma relva artificial incluindo uma espuma conforme divulgada aqui, a água possa se drenar da superfície de jogo.

[127] Em algumas concretizações, as espumas descritas acima poderão ser usadas como camada amortecedora em uma relva sintética. Adicionalmente, ensaios poderão ser realizados para analisar o desempenho em temperatura e envelhecimento, bem como as propriedades de salto e giro da relva resultante. Em síntese, os ensaios significativos e os resultados desejados para o desempenho de uma relva artificial conforme especificada pelo FIFA Quality Concept Manual (Edição março de 2006) são mostrados na tabela abaixo. Aqueles entendidos no assunto apreciarão que esta é apenas uma aplicação das espumas descritas aqui, e que a relva artificial e as espumas descritas aqui poderão ser úteis em um número de outras aplicações e em um número de outros esportes, tais como rugby e hóquei de campo, por exemplo.

ENSAIOS DE LABOTATÓRIO -BOLA/INTERAÇÃO SUPERFICIAL							
Propriedade	Método de Ensaio	Método de Ensaio	Condições de Ensaio			Requisitos	
			Preparação	Tempe- ratura	Condições	Recomendação FIFA ** (melhor ranking)	Recomendação FIFA *
Rebote Vertical de Bola	FIFA 01/05-01 & FIFA 10/05/01		Pré- condicionamento	23°C	Seco	0,60 m-0,85 m	0,60 m - 1 m
					Molhado		-
			Desgaste Simulado	23°C	Seco		0,60 m - 1 m
Amortecimento	FIFA 04/05-01 & FIFA 10/05/01	Pé chato Média 2°/3° impactos	Pré- condicionameto	23°C	Seco	60% - 70%	55% - 70%
					Molhado		-
			Desgaste Simulado	23°C	Seco		55% - 70%
			-	40°C	Seco		-
		Pé chato 1° impacto	-	-5°C	Congelado	60% - 70%	-
Deformação vertical	FIFA 04/05-01 & FIFA 10/05/01	Pé chato Média 2°/3° impactos	Pré- condicionameto	23°C	Seco	4 mm - 8 mm	4 mm - 9 mm
					Molhado		-
			Desgaste Simulado	23°C	Seco		4 mm - 9 mm

[128] Em uma família de concretizações, espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ter propriedades suficientes para atender aos requisitos da FIFA de uma estrela. Em uma outra família de concretizações, espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ter propriedades suficientes para atender aos requisitos da FIFA. Em uma outra família de concretizações, espumas reticuladas divulgadas aqui poderão ter propriedades suficientes para atender aos requisitos de duas estrelas da FIFA.

Absorção de impactos

[129] A massa Principal A (20 kg) cai, conforme discutido no FIFA Quality Concept Manual (Edição março 2006), que é aqui integralmente incorporado por referência. A força máxima aplicada é registrada. O % de redução desta força relativamente à força máxima medida em uma superfície de concreto é reportada como "Redução de Força". Os requisitos da FIFA para a redução de força são:

FIFA 2 Estrelas: 60% - 70%

FIFA 1 estrela: 55% - 70%

[130] A massa principal A é deixada cair sobre uma mola em repouso e a deformação máxima da superfície é determinada. Os requisitos da FIFA para a deformação vertical é conforme segue:

FIFA 2 Estrelas: 4 mm - 8 mm

FIFA 1 estrela: 4 mm - 9 mm

EXEMPLOS

[131] Nos exemplos a seguir, as composições poderão incluir uma mistura base verde, usada para adicionar cor à composição ou produto resultante. Todas as referências a "mistura base verde" são a uma composição tendo a seguinte

formulação:

Componente	Descrição	Quant. (% p/p)
Portador	PE de baixa densidade , $I_2 = dg/10 \text{ min}$	65
Pigmento	YE42 (óxido de ferro)	35
Pigmento	GN7 (talocianina)	
Pigmento	BK7 (negro-de-fumo)	

Amostras 1-9

[132] A utilidade de resinas de poliolefina tendo densidades de espuma selecionadas e altos carregamentos de carga é investigada. Especificamente, um número de resinas de polietileno, comercialmente disponíveis da The Dow Chemical Company, Midland, MI são estudadas. A tabela 1 mostra um número de formulações que são usadas para produzir blocos de impacto de espuma tendo uma espessura de 10 mm. O ácido esteárico é o LIOXOL G20, e o carbonato de cálcio é o OMYALITE 95T.

Tabela 1

Amostra n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Compo-nente	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso
ENGAGE ENR 7256	60	60	60	60	80	40	20	0	0
PEBD PG 7004	40	40	40	40	20	60	80	100	0
PEBD 302E	0	0	0	0	0	0	0	0	100
AFFINITY GA 1900	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H-TEMPO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PERKADOX 14-40	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CELOGEN AZ130	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Óxido de Zinco	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Ácido Esteárico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Carbonato de Cálcio	40	60	80	100	60	60	60	60	60
Mistura Base Verde	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Partes Totais	156,7	176,7	196,7	216,7	176,7	176,7	176,7	176,7	176,6

[133] Os dados de verificação sugerem que uma espuma a 200 kg/m³ e 10 mm de espessura atende as padrões da FIFA. As propriedades mecânicas de espumas feitas com as formulações apresentadas na tabela são dadas na tabela 2. Os resultados de desempenho das espumas de polietileno reticuladas para uso como blocos de impacto são apresentados na tabela 3. Os ensaios das amostras são realizados conforme segue.

[134] A densidade é medida de acordo com o método de Arquimedes para a densidade das folhas espumadas. A dureza é medida de acordo com ISO 868 (Shore A/3 seg). O encolhimento é medido de acordo com SATRA PM70 (70°C/1 h). A deformação permanente por compressão é medida de acordo com SATRA TM64 (50%/23°C/24 h - 50%/50°C/6 h). Amostras com 2,5 a 5 cm de largura por 5 cm de profundidade são cortadas de folhas da espuma. Para medir o comportamento tensão compressiva-deformação, as amostras são inseridas entre os centros das placas compressivas. A direção da espessura da espuma é alinhada paralelamente ao movimento de cruzeta. Uma pré-carga de 2,5 N é aplicada a 5 mm/min, e a posição da cruzeta é rezerada. A amostra é então comprimida a 10 mm/min até que a carga se aproxime da capacidade da célula de carga. A tensão é calculada dividindo a força compressiva medida pelo produto da largura e da profundidade da espuma. A tensão é quantificada em unidades de megaPascals (MPa). A deformação em termos de percentagem é calculada dividindo o deslocamento de cruzeta pela espessura de partida da espuma e multiplicando por cem.

[135] Para medir o comportamento de histerese compressiva, uma amostra de espuma é carregada no Instron da mesma maneira que acima. Uma pré-carga de 2,5 N é aplicada a 5 mm/min, e a

posição da cruzeta é re-zerada. Então, a amostra é comprimida a 10 mm/min até que a tensão atinja 0,38 MPa, designada como a etapa de compressão. Imediatamente, a cruzeta é então revertida até uma carga de 00038 MPa ser atingida, designada como descompressão. Sem interrupção, a amostra é comprimida e descomprimida por 10 ciclos.

[136] Para medir o comportamento de deformação permanente por compressão, uma amostra de espuma é carregada no Instron da mesma maneira como acima, exceto que a câmara ambiental é posicionada e pré-aquecida até uma temperatura de 65°C. A amostra é colocada entre as placas de compressão, a 65°C. Após permitir que a amostra se equilibre dentro da câmara por uma hora, uma pré-carga de 2,5 N é aplicada a 5 mm/min, e a cruzeta é re-zerada. A carga é então aplicada a 0,16 MPa. A posição da cruzeta é então ajustada automaticamente pelo computador do Instron, de maneira a manter uma tensão de 0,16 MPa durante 12 horas. É medida a deformação compressiva contra o tempo, os resultados da qual são apresentados nas figuras 3 e 3c. Após 12 horas, a cruzeta retorna à posição de partida. Após mais duas horas, a espuma é removida e deixada resfriar até condições ambiente (20°C, 50% de umidade relativa). A espessura da espuma é então re-medida. A correspondente deformação é designada como "deformação na liberação, 2h". Os resultados de ensaios de comportamento de deformação permanente por compressão são apresentados na figura 4.

[137] Para medir o comportamento de absorção de energia das espumas qualidade FIFA aplica-se a metodologia conceito conforme descrita no "March 2006 FIFA Quality Concept Requirements for Artificial Turf Surfaces", o manual da FIFA

de métodos de ensaios e requisitos para relvas de futebol artificiais, que é aqui integralmente incorporado por referência.

Tabela 2

Amostra n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Densidade (g/cm ³)	0,1342	0,1473	0,1618	0,1742	0,1599	0,1404	0,1273	0,1258	0,1428
Shore A (c. pele), 3 seg.	31,3	31,6	33,3	34,6	29,7	25,9	38,5	42,4	49,4
Encolhimento % a 70°C, 1 hora	3,2	2,9	2,6	2,1	4,3	1,6	1,1	0,7	1,1
Deformação Permanente por Compressão à Temperatura Ambiente (24 horas)	50,1	51,1	52,2	52,3	54,2	47,9	47	42,4	38,6

Tabela 3. Desempenho de Bloco de Impacto

Amostra n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorção de Impactos, Redução de Força (%)	52	49	51	50	48	52	53	53	51
Recuperação Elástica (%)	52	52	49	47	58	45	41	39	38
Deformação Vertical (%)	6,1	5,8	5,4	5,1	6,1	5,1	4,5	3,8	3,3

[138] A relva sintética, usando concretizações da presente invenção, é mostrada na figura 1. Especificamente, uma espuma de polietileno reticulada tendo um elevado carregamento de carga é provida como camada de absorção de impacto, que poderá estar ligada a um fundo. Grama artificial é ligada ao fundo, e os espaços entre a grama poderão ser preenchidos com um enchimento. Adicionalmente, concretizações da presente invenção poderão ser úteis para qualquer campo que possa usar relva artificial, tal como rugby e hóquei de campo.

[139] O desempenho das espumas de polietileno reticuladas para uso como um sistema de relva artificial também é investigado, os resultados do qual são apresentados na tabela 4. Os ensaios das amostras foram efetuados conforme descrito acima.

Tabela 4

Amostra n°	2	3	4	5	7	9
Absorção de impactos, Redução de Força (%)	64	63	62	65	62	54
Recuperação Elástica (%)	45	44	45	48	42	46
Deformação Vertical (%)	6,2	5,9	5,9	6,8	5	4

[140] As tabelas 2 e 3 acima sumarizam o efeito de níveis de ENGAGE/PEBD/carga nas propriedades dos blocos de impacto resultantes. O ENGAGE estando a 80 phr ou superior (amostra 5), então a deformação vertical é demasiadamente alta (uma espuma saltitante). Caso nenhum ENGAGE esteja presente (amostras 8 e 9), então a espuma fica demasiadamente dura e se deforma permanentemente após o primeiro impacto. As amostras 1-4 e 6-7 desempenham bem na aplicação de acordo com os ensaios da FIFA.

[141] Ensaios de carregamento cíclico são realizados em modo de tensão controlada para estimular cargas repetidas de 0,9 MPa que é semelhante à carga aplicada para os ensaios de

FQC. Uma alta taxa de deformação de cerca de 120 min^{-1} é usada. Ensaio de carregamento cíclico são realizados em um MTS 810 (comercialmente disponível da MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN), janela de carga de 100 kN, equipado com um controlador e um cartão de aquisição de dados. Um transformador diferencial linear variável (LVDT) (-150 a +150 mm) calibrado na faixa de 0,5 mm é usado para medir o deslocamento de amostras. Uma célula de carga (MTS 25 kN), calibrada na faixa de 10 kN é usada para medir a carga aplicada à amostra. O contator (o pistão de carga aplicando a carga à amostra) é um cilindro arredondado com 70 mm de diâmetro tendo um raio de curvatura hemisférico de 500 mm. Uma vez estando a amostra posicionada, o pistão de carga é deslocado para tão próximo da amostra quanto possível para determinar a posição zero, a partir da qual a deformação é medida. A posição zero é determinada quando uma carga de 200 N é colocada sobre a amostra (massa de 20 kg repousando sobre a amostra, comparável com o método de zeragem da FIFA). A amostra é então deslocada para uma carga desejada, tal como 3500 N, o deslocamento total é medido, a carga é retirada da amostra, e a energia armazenada e liberada da amostra é calculada. O carregamento e o descarregamento são repetidos a uma frequência selecionada, tal como 1/s, por um determinado número de ciclos. Devido ao deslocamento e mudanças permanentes no deslocamento ao longo de numerosos ciclos, o carregamento durante cada ciclo é realizado de uma maneira regulada de maneira a não sobrecarregar a amostra. Os ensaios de carregamento cíclico poderão ser realizados a qualquer temperatura na faixa de cerca de 15°C a cerca de 70°C , e são realizados à temperatura ambiente e a 55°C nesses

experimentos.

[142] Ensaios de carregamento cíclicos, conforme descritos acima, provêm uma percepção do entalhe permanente e energia de liberação da amostra de espuma após repetidos impactos a altas taxas de deformação. O desempenho da espuma para a amostra 6 é comparada com espumas não reticuladas (ambas à temperatura ambiente) na figura 2.

[143] Conforme mostrado na figura 2, a densidade da espuma é um parâmetro chave conduzindo a entalhe permanente, com uma espuma de PE não reticulada com 64 kg/m^3 de densidade "PE(p)64-10" colapsando e não sendo capaz de alcançar 0,9 MPa após 200 ciclos enquanto "PE(p)144-10" (espuma de PE não reticulada com densidade de 144 kg/m^3) durando mais. A espuma formada da amostra 6 exibe menos entalhe permanente, alcançando um patamar após 1200 ciclos. A amostra de espuma PE(x,p,r)144-15 é uma amostra de espuma comercialmente disponível e correntemente sendo instalada em pezes ("pitches"). Portanto, a amostra 6 desempenha de maneira semelhante ou melhor que cada um das espumas comparativas (quanto mais baixa o entalhe permanente, melhor é a espuma para esta aplicação), especialmente após um elevado número de ciclos.

Amostras 10-12 e Amostra Comparativa 13

[144] Formulações e Materiais: As amostras 10-12 são baseadas em misturas de polímeros de plásticos de PEBDL e elastômeros de PEBDL. Polietilenos e outros materiais usados para formar as espumas das amostras 10-12 são conforme declarado abaixo. Adicionalmente, a amostra comparativa 13 é formada de um composto de EVA. A tabela 5 mostra diferentes formulações para espumas reticuladas incluindo suas

propriedades de materiais medidas nas placas de ensaio moldadas por injeção. Estas amostras mostram uma variação no nível de carga.

[145] Materiais usados para formar as espumas das amostras 10-12 e amostra comparativa 13 são conforme segue: DOWLEX 2035G, um PEBDL tendo uma densidade de cerca de $0,919 \text{ g/cm}^3$, e um índice de fusão de cerca de 6; DOWLEX 2045G, um PEBDL tendo uma densidade de cerca de $0,920 \text{ g/cm}^3$, e um índice de fusão de cerca de 1; ENGAGE 8100, um elastômero de PEBDL tendo uma densidade de cerca de $0,870 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fusão de cerca de 1; ENGAGE ENR 7256, um elastômero de PEBDL tendo uma densidade de cerca de $0,885 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fusão de cerca de 2; AFFINITY GA 1900, uma poliolefina de baixo peso molecular tendo uma densidade de cerca de $0,870 \text{ g/cm}^3$ e uma viscosidade Brookfield a 350°F (ASTM D1084) de cerca de 8200 cP; cada uma das resinas acima estando comercialmente disponível da The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Outros materiais incluem: ELVAX 460, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo cerca de 18% de acetato de vinila (comercialmente disponível da DuPont, densidade $0,941 \text{ g/cm}^3$, índice de fusão 2,5); PERKADOX[®] 14-40b-pd, um agente de cura de peróxido, 40% sobre portador (comercialmente disponível da AkzoNobel, provido pela Hercules, Wilmington, DE); CELOGEN[®] AZ130, um agente de sopro químico de azodicarbonamida comercialmente disponível da Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CN; óxido de zinco (ZnO), um promotor de agente de sopro (100% de ativos) comercialmente disponível da Schweizerhall Chemie, Basiléia, Suíça; H-TEMPO, um adjuvante de processamento e retardador de queima, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxila,

comercialmente disponível da A. H. Marks and Company, Ltd.; LOXIO[®]L G20, ácido esteárico, um adjuvante de processamento, comercialmente disponível da Cognis, Alemanha; e OMYALITE[®] 95T, uma carga mineral, carbonato de cálcio (CaCO₃) superficialmente tratado, comercialmente disponível da Omya Inc., Florença, Itália.

[146] A misturação dos materiais das amostras 10-12 e amostra comparativa 13 é realizada com uma amassadeira BUSS, Modelo MDK, equipada com uma rosca de 46 mm de diâmetro com razão de C/D de 15 misturando os ingredientes conforme dado na tabela 5. A temperatura da rosca é ajustada em 50°C, enquanto as três zonas de aquecimento foram ajustadas em 70, 75 e 75°C. O polímero é alimentado pela primeira abertura de alimentação, enquanto que todos os outros ingredientes são adicionados através da segunda abertura de alimentação mais a jusante. A taxa de produtividade é ajustada em 10 kg/h. A temperatura máxima de polímero registrada durante a misturação é de 140°C. A corrente de fundido saindo do misturador é pelotizada usando um cortador de lâmina quente.

[147] Consecutivamente, espumas são preparadas por moldagem por injeção em um molde quente usando uma máquina de moldagem por injeção do grupo MAIN S.P.A., modelo E166S, equipada com um molde retangular de 22 x 15 x 0,8 cm de tamanho. Para a injeção, a sede da rosca injetora é ajustada a uma temperatura de 110, 115, 120 e 130°C para as zonas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A temperatura do molde é mantida a 185°C com o molde provendo uma força de garra de 1500 kN.

[148] Após a injeção, o fundido é mantido no molde durante um período específico de tempo de maneira a permitir a cura da composição reticulável e a decomposição do agente de

sopro. As amostras permanecem no molde por um tempo de cura de 4 a 12 minutos conforme dado na tabela 5. Abrindo-se o molde, o que permite a nucleação de bolhas e a expansão de espuma repentinamente, as placas de espuma são ejetadas. As espumas são então resfriadas até condições ambiente. A desejada expansão das placas de espuma situa-se em $60 \pm 2\%$ após 24 h. As propriedades das espumas não são medidas antes de 48 horas após a moldagem. As propriedades das espumas são medidas por métodos descritos na tabela 6, e os resultados das medições são dados na tabela 7.

Tabela 6. Formulações de Amostras [phr]

	Amostra 13 Comparativa	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12
Elvax 460	100			
Engage 8100				50
Dowlex 2035E				50
Engage ENR 7256		60	40	
Dowlex 2045S		40	60	
Affinity GA 1900		5	5	
Perkadox 14-40	1,8	2,5	2,9	1,4
Celogen AZ130	2,4	3,6	3,5	2,25
ZnO	3	2	2	3
H-Tempo	0,25	0,5	0,75	
Loxiol G20	0,01	0,1	0,1	0,2
Omyalite 95T	5	60	30	10
Tempo de cura [min]	10	4	12	16

Tabela 6. Métodos de Ensaio de Amostras

Propriedade Física	
Densidade (g/cm ³)	ASTM D 3575/W/B
Shore A, 3s	ISO 868
Abrasão [mm ³]	ISO 4649/DIN 53516
% Encolhimento a 50°C, 24 h	Satra PM70
% Encolhimento a 75°C, 6 h	Satra PM70
Deformação Permanente por Compressão Temperatura Ambiente (TA)/50°C/75°C, 24 h	Satra TM64
Carga de Ruptura ou Resistência de 1ª Fissura ("split tear") [n/mm]	SATRA TM65
Resiliência de Rebote	Método de bola
Tração [MPa], Alongamento [%]	ASTM D-412

Tabela 7. Propriedades Físicas de Formulações Exemplificativas

Propriedades Físicas	Amostra 13 Comparativa	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12
Densidade (g/cm ³)	0,26	0,26	0,246	0,228
Shore A (c/pele), 3 seg.	51,8	49,6	54,7	46,8
Abrasão [mm ³] (c/pele)	380	353	404	348
Carga de Ruptura ou Resistência de 1ª Fissura ("split tear") [n/mm]	1,76	2,09	2,4	2,55
Tração [MPa]	2,8	N/D	3,4	3,2
Alongamento [%]	178	N/D	210	260
% Encolhimento a 50°C, 24 h	2,1	N/D	0,8	0,03
% Encolhimento a 75°C, 6 h	14,0	2,7	3,6	1,8
Deformação Permanente por Compressão TA, 24 h	19,2	N/D	27,7	27,1
Deformação Permanente por Compressão a 50°C, 24 h	85,2	86,6	70,7	78,5
Deformação Permanente por Compressão a 75°C, 6 h	99,8	N/D	86,7	88,6
Rebote	31	N/D	29,3	32,0

[149] Comparativamente com a amostra comparativa 13: a amostra 10 tem densidade semelhante e propriedades comparáveis, mas um nível de carga muito mais alto; a amostra

11 mostra variabilidade em propriedades (dureza de espuma, etc.) usando o mesmo sistema em combinação diferente daquela da amostra 10; e para a amostra 12, com o mesmo nível de carga e densidade mais baixa, a amostra 12 apresenta propriedades melhoradas, em particular no encolhimento, rasgamento e deformação permanente por compressão em temperatura elevada.

Amostras 14-17

[150] A tabela 8 mostra um número de formulações que são usadas para produzir blocos de impacto de espuma reticulada tendo uma espessura de 12 mm. PEBD PG 7004 é um polietileno tendo uma densidade de cerca de $0,9215 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fusão (I_2 , 190°C , $2,16 \text{ kg}$) de cerca de $4,1 \text{ g/10 minutos}$; Engage 7256 é um copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de $0,885 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fusão I_2 de cerca de 2 g/10 minutos . OBC1 é um copolímero em bloco de olefina tendo uma densidade de cerca de $0,887 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão I_2 de cerca de 5 g/10 minutos , um teor total de octeno de cerca de $10,4\%$ molares, um teor de C_8 de segmento mole de cerca de $17,6\%$ molares, um teor de C_8 de segmento duro de cerca de $0,8\%$ molar, um percentual de segmento mole de 67% e um percentual de segmento duro de 33% . OBC2 é um copolímero em bloco de olefina tendo uma densidade de cerca de $0,877 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão, I_2 de cerca de 1 g/10 minutos , um teor total de octeno de cerca de $13,2\%$ molares, um teor de C_8 de segmento mole de cerca de $19,7\%$ molares, um teor de C_8 de segmento duro de cerca de 1% molar, um percentual de C_8 de segmento mole de cerca de 74% molares e um percentual de segmento duro de 26% . OBC3 é um copolímero em bloco de olefina tendo uma densidade de cerca de $0,866 \text{ g/cm}^3$, um

índice de fusão, I_2 de cerca de 1 g/10 minutos, um teor total de octeno de cerca de 15,4% molares, um teor de C_8 de segmento mole de cerca de 18,4% molares, um teor de C_8 de segmento duro de cerca de 0,9% molar, um percentual de C_8 de segmento mole de cerca de 89% molares e um percentual de segmento duro de 11%. As propriedades mecânicas de espumas feitas a partir das formulações apresentadas na tabela 8 são dadas na tabela 9, onde os ensaios de amostras são conforme descrito acima.

Tabela 8

Amostra n°	14	15	16	17
Componente	partes em peso	partes em peso	partes em peso	partes em peso
Engage 7256	20	0	0	0
PEBD PG 7004	80	80	80	80
OBC1	0	20	0	0
OBC2	0	0	20	0
OBC3	0	0	0	20
Affinity GA 1900	5	5	5	5
H-Tempo	0,5	0,5	0,5	0,5
Perkadox 14-40	2,5	2,5	2,5	2,5
Celogen AZ130	3,6	3,6	3,6	3,6
Óxido de Zinco	2	2	2	2
Ácido Esteárico	0,1	0,1	0,1	0,1
Carbonato de Cálcio	60	60	60	60
Mistura Base Verde	3	3	3	3
Partes Totais	176,7	176,7	176,7	176,7

Tabela 9

Amostra n°	14	15	16	17
Densidade (g/cm ³)	0,127	0,144	0,142	0,143
Shore A (c/pele), 3 seg.	38,5	43,5	41,6	40
% Encolhimento a 70°C, 1 hora	1,09	0,76	1,09	0,98
Deformação Permanente por Compressão Temperatura Ambiente (24 horas)	47	49,3	50	50,6
Deformação Permanente por Compressão A 50°C (6 horas)	-	70,8	74,2	75

[151] Ensaios de carregamento cíclico são realizados nas

amostras 14-17, e são comparados com uma amostra de espuma de PE comercialmente disponível PE (x,p,r)144-15 (uma amostra comercialmente disponível, Schmitzfoam ProPlay-NF, tendo uma densidade de 144 kg/m^3 e uma espessura de 15 mm), e uma amostra de espuma de poliuretano (RECTICEL N250, tendo uma densidade de 250 kg/m^3 e uma espessura de 10 mm). As figura 3 e 5 apresentam resultados de ensaios de entalhe permanente em carregamento cíclico a 20°C e 55°C , respectivamente. As figura 4 e 6 apresentam resultados de ensaios de restituição de energia em carregamento cíclico a 20°C e 55°C , respectivamente.

[152] Conforme mostrado nas figuras 3-6, as amostras 14-17 desempenham igualmente ou melhor que cada uma adesão amostras comparativas (quanto mais baixo for o entalhe permanente e maior a energia de restituição, melhor será a espuma para a aplicação), especialmente após um elevado número de ciclos.

[153] Conforme descrito acima, espumas reticuladas tendo um carregamento de carga relativamente alto de acordo com concretizações descritas aqui, poderão ser úteis em carpetes, pisos, sistemas de relva artificial, calçados, e outros usos. As espumas reticuladas descritas aqui, devido ao seu alto carregamento de carga, poderão ter boa estabilidade dimensional, e poderão ser produzidas a um baixo custo. Adicionalmente, concretizações divulgadas aqui poderão prover para ciclos de tempo reduzidos devido às altas temperaturas de processamento permitidas com o uso de um retardador de queima. Misturas de polímeros usadas para manufaturar as espumas descritas aqui poderão prover uma ampla distribuição de peso molecular, cristalinidade variável, e outras propriedades que poderão possibilitar propriedades de produto

final melhoradas comparativamente com composições de espuma da técnica anterior. Em algumas concretizações, as espumas reticuladas descritas aqui poderão ser recicladas como matéria-prima para outros usos finais.

[154] Conquanto um número limitado de concretizações tenha sido descrito, aqueles entendidos no assunto, tendo o benefício desta divulgação, apreciarão que outras concretizações poderão ser vislumbradas sem partir da abrangência da invenção conforme divulgada aqui. Consequentemente, a abrangência da invenção deverá ficar limitada apenas às reivindicações apensas.

REIVINDICAÇÕES

1. Espuma reticulada, para uso em calçados ou como bloco de impacto, caracterizada pelo fato de compreender o produto de reação de:

A. uma poliolefina tendo cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes;

B. uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084;

C. uma carga, sendo que a espuma reticulada compreende de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, e B, em peso.

2. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um dentre:

D. um retardador de queima; e

E. pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade de mais que 21 por cento em peso, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15 moles por cento ou mais, ou uma combinação destes.

3. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender de 20 a 80 partes de carga por cem partes de componentes A, e B, em peso.

4. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os componentes A e B terem sido reticulados usando um agente de cura de peróxido.

5. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os componentes A e B terem sido reticulados usando um sistema de cura ativado por calor ou um sistema de cura induzido por irradiação.

6. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o sistema de cura ativado por calor compreender pelo menos um dentre enxofre e um epóxi.

7. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o sistema de cura ativado por irradiação compreender pelo menos um dentre feixe de elétrons e radiação gama.

8. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de os componentes A e B terem sido reticulados usando um composto derivado de silano.

9. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos 30 por cento em peso de teor de gel conforme medido usando extraíveis com xileno.

10. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a carga compreender pelo menos um dentre remóidos e carbonato de cálcio.

11. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de, antes de reticular, compreender uma composição termoplástica, a composição termoplástica compreendendo:

- i. 20 a 80 por cento em peso de compreendendo A;
- ii. 27 a 75 por cento em peso de componente E;
- iii. mais que 0 a 6 por cento em peso de componente B;
- iv. mais que 0 a 1 por cento em peso de componente D; e
- v. 5 a 50 por cento em peso de componente C;

sendo que as percentagens acima são baseadas no peso total dos componentes A, B, C, D, e E.

12. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma densidade dentro da faixa

de 50 a 500 kg/m³.

13. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um volume de células abertas de menos que 30 por cento.

14. Espuma reticulada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma espessura na faixa de 1 a 80 mm.

15. Método para formar uma espuma reticulada, caracterizado pelo fato de compreender: combinar os seguintes ingredientes, de maneira a formar uma composição de uma espuma expansível:

A. uma poliolefina tendo cristalinidade de 21 por cento ou menos, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de menos que 15 moles por cento, ou uma combinação destes;

B. uma poliolefina tendo uma viscosidade entre 500 e 20.000 cP, conforme medida usando ASTM D1084;

C. uma carga, sendo que a espuma reticulada compreende de 10 a 80 partes de carga por 100 partes de componentes A, B e C, em peso; e

D. um agente de sopro;

reticular pelo menos uma porção dos componentes A e B; e espumar a composição expansível.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a composição expansível compreender adicionalmente:

E. um retardador de queima; e

F. pelo menos uma poliolefina tendo uma cristalinidade de mais que 21 por cento em peso, um copolímero de etileno acetato de vinila tendo um teor de acetato de vinila de 15 moles por cento ou mais, ou uma combinação destes; e

o método compreendendo:

reticular pelo menos uma porção dos componentes A, B, e F.

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a composição expansível compreender de 20 a 80 partes de carga por cem partes de componentes A e B, em peso.

18. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de os componentes A e B serem reticulados usando um agente de cura de peróxido.

19. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de os componentes A e B terem sido reticulados usando um sistema de cura ativado por calor ou um sistema de cura induzido por irradiação.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o sistema de cura ativado por calor compreender pelo menos um dentre enxofre e um epóxi.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o sistema de cura ativado por irradiação compreender pelo menos um dentre feixe de elétrons e radiação gama.

22. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizadao pelo fato de os componentes A e B são reticulados usando um composto derivado de silano.

23. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a carga compreender pelo menos um dentre remóidos e carbonato de cálcio.

24. Método, de acordo com a reivindicação 15, caracterizadao pelo fato de a composição expansível compreender:

- i. 20 a 80 por cento em peso de componente A;
- ii. 27 a 75 por cento em peso de componente E;
- iii. mais que 0 a 6 por cento em peso de componente B;

iv. mais que 0 a 1 por cento em peso de componente F;
v. 5 a 50 por cento em peso de componente C; e
vi. 1 a 5 por cento em peso de componente D;
sendo que as percentagens acima são baseadas no peso total dos componentes A, B, C, D, E e F.

25. Método, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de a composição expansível compreender adicionalmente:

G. 1 a 5 por cento em peso de um agente de cura de peróxido;
sendo que as percentagens acima são baseadas no peso total dos componentes A, B, C, D, E, F e G.

26. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de combinar os componentes de mistura A, B, C, D, E, e F a uma temperatura suficiente para fundir pelo menos uma porção dos componentes A, B, e F.

27. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de combinar os componentes de mistura em pelo menos uma extrusora e uma amassadeira de fundido.

28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender:

injetar a composição expansível em um molde quente; e
manter o molde quente a uma temperatura e durante um tempo suficiente para curar a composição expansível e decompor o agente de sopro;

sendo que o espumar a composição expansível compreende abrir o molde.

29. Tufo artificial, carpete, ou revestimento de piso, caracterizados pelo fato de compreenderem um bloco de impacto conforme definido na reivindicação 1.

30. Sapato, bota, ou calçado, caracterizados pelo fato de

compreenderem um bloco de impacto conforme definido na reivindicação 1.

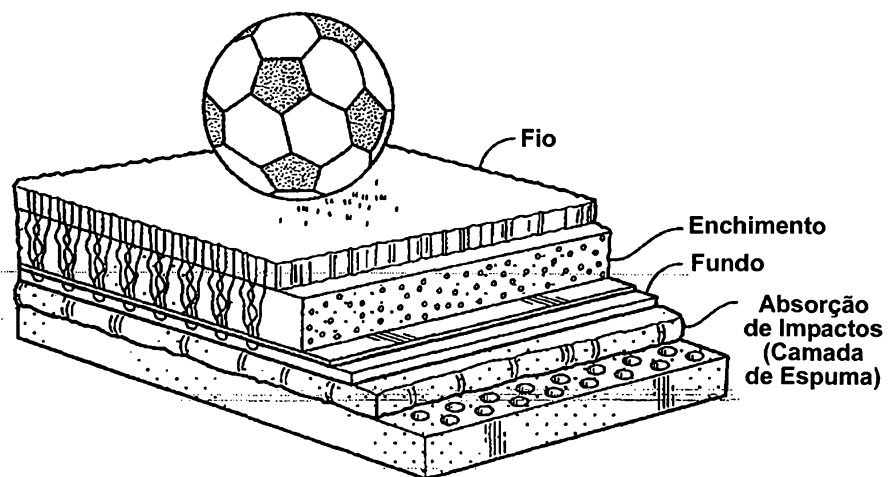


FIG.1

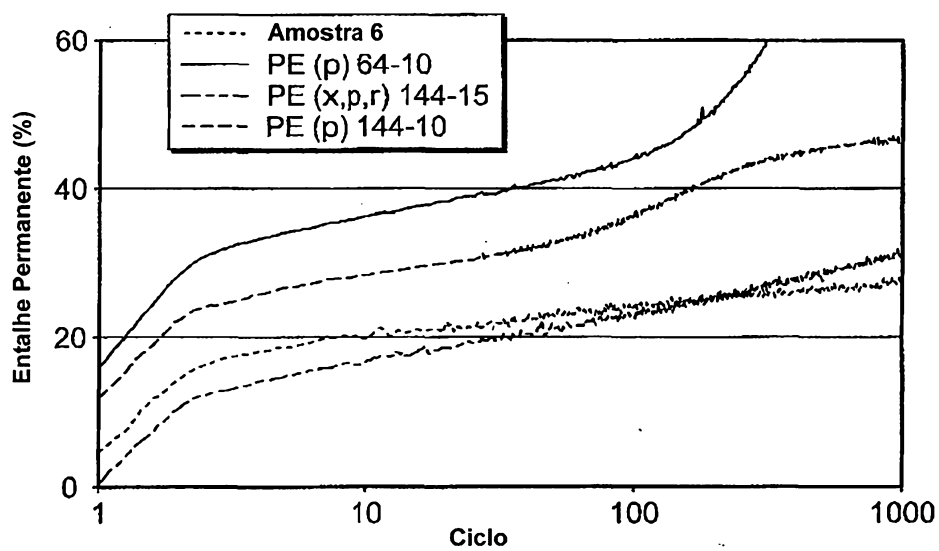


FIG.2

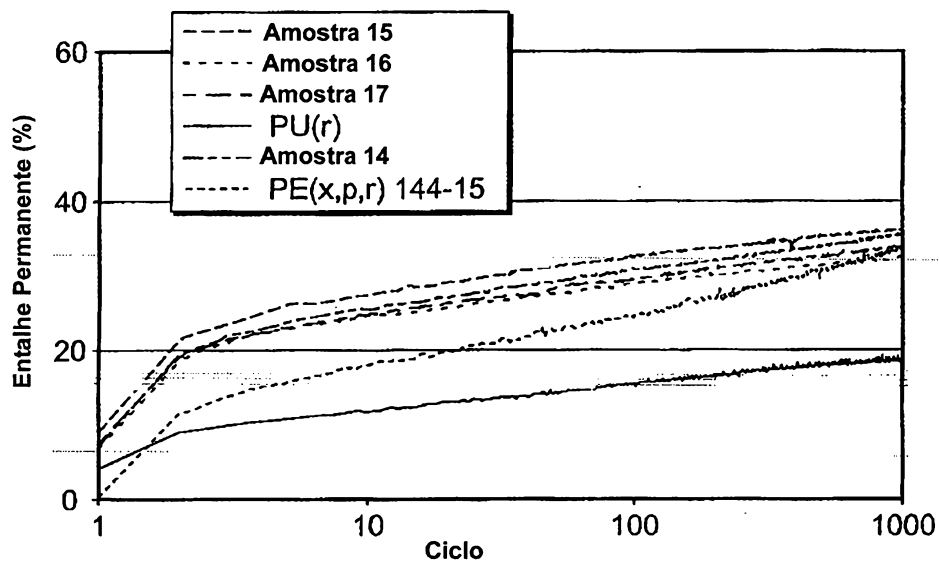


FIG.3

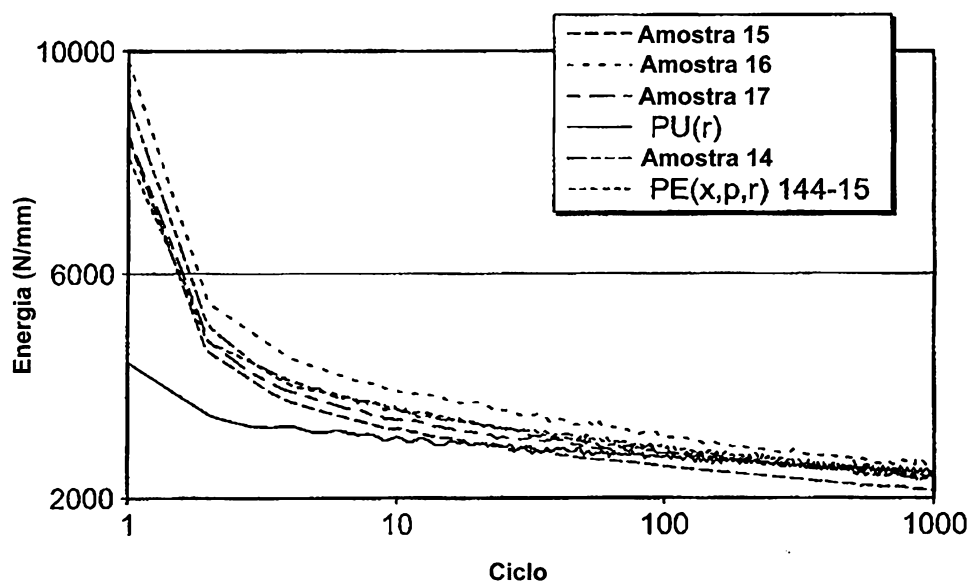


FIG.4

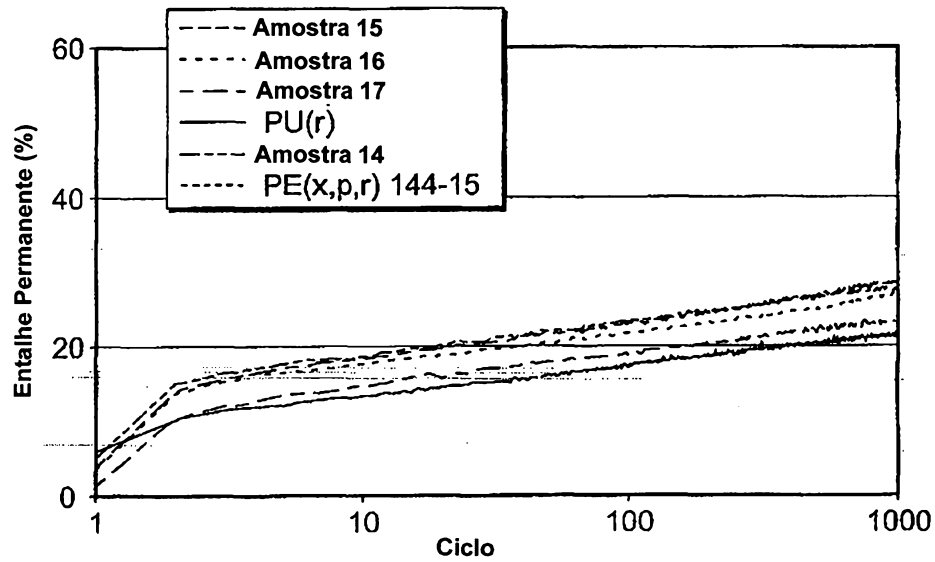


FIG.5

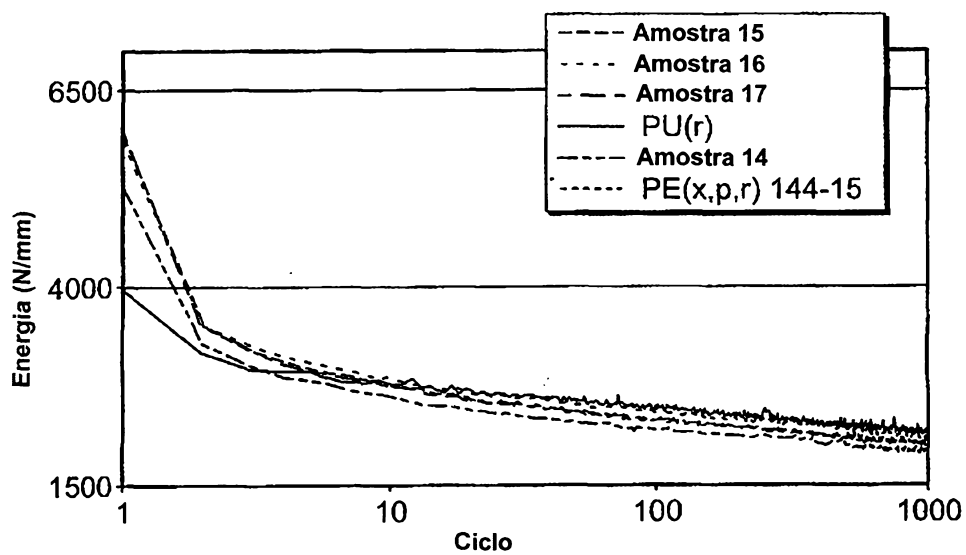


FIG.6